

# **Oxovanadiumcalixaren-Komplexe als Molekülmodelle für katalytisch aktive Oberflächenspezies und als homogene Oxidationskatalysatoren**

D i s s e r t a t i o n  
zur Erlangung des akademischen Grades  
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m  
(Dr. rer. nat.)  
im Fach Chemie  
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
der Humboldt-Universität zu Berlin  
von

Diplom Chemikerin Elke Hoppe  
geboren am 18.12.1979 in Rostock

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin  
Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I  
Prof. Dr. Christian Limberg

Gutachter: 1. Prof. Dr. Christian Limberg  
2. Prof. Dr. Erhard Kemnitz

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2007



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von August 2003 bis Mai 2007 am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

Mein besonderer Dank gilt PROF. DR. CHRISTIAN LIMBERG für die mir gewährte Freiheit bei der Bearbeitung wissenschaftlicher Fragestellungen und das stete Interesse an meiner Arbeit.

Ferner danke ich:

- insbesondere Stefan Roggan, Marc Ostermeier und Stefan Pfirrmann für die besonders gute Arbeitsatmosphäre während der gemeinsamen Zeit im Labor und allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe: Marcus Brandt, Jan Falkenhagen, Peter Haak, Christian Herwig, Christina Knispel, Guido Meyer, Christian Ohde, Frederik Pilz, Inke Siewert, Thomas Tietz, Marit Wagner und Gunnar Werncke für die sehr gute Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft,
- C. Jankowski für die Hilfe bei der Präparation von Ausgangssubstanzen,
- unseren Sekretärinnen Frau Kubica und Sabine Oschatz,
- P. Neubauer und besonders Dr. B. Ziemer für die Anfertigung von und Unterstützung bei Kristallstrukturuntersuchungen,
- Frau Woyda und Dr. M. von Löwis für die massenspektroskopischen Untersuchungen,
- den Mitgliedern der NMR-Abteilung Dr. C. Mügge, W.-D. Bloedorn und A. Thiesis für die Aufnahme der NMR-Spektren,
- Frau Kätel und Dr. U. Hartmann für die Anfertigung der Elementaranalysen,
- Zehl für die Aufnahme von ESR-Spektren,
- meinen Forschungspraktikanten F. Altenbrunn, O. Nagel, D. Proksch, C. M. Klemm und O. Korup für ihr persönliches Engagement,
- und F. Leinung und S. Mätschke für die Glasbläserarbeiten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>4</b>
<b>1     Einleitung.....</b>	<b>7</b>
1.1 Vanadium in der heterogenen Katalyse .....	7
1.1.1 Vanadium.....	7
1.1.2 Vanadium(V)-oxid.....	8
1.1.3 Vanadium(V)-oxid als heterogener Katalysator.....	9
1.1.4 Oxidative Dehydrierung (ODH) von Alkanen .....	10
1.1.5 Selektive Oxidation von Methanol.....	12
1.1.6 Potentiell katalytisch aktive Funktionalitäten.....	15
1.2 Molekulare Modellkomplexe für geträgerte Vanadiumoxid-Katalysatoren.....	18
1.2.1 Alkoxid-Liganden.....	18
1.2.2 Ein monoanionischer, tripodaler Ligand – der „Kläui-Ligand“ .....	20
1.2.3 Polyoxometallate .....	22
1.2.4 Silsesquioxane .....	24
1.2.5 Calixarene.....	26
1.3 Aufgabenstellung .....	27
<b>2     Kenntnisstand.....</b>	<b>29</b>
2.1 Metallcalixarenkomplexe .....	29
2.2 Metallthiacalix[4]arenkomplexe .....	46
<b>3     Diskussion der Ergebnisse.....</b>	<b>52</b>
3.1 Mononukleare Oxovanadiumcalixarenkomplexe .....	52
3.1.1 Chloro(methyl- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]aren)vanadium(IV).....	52
3.1.2 (Methyl- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]aren)oxovanadium(V).....	58
3.1.3 (Methyl- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]aren)triphenylsilanolatovanadium(IV) .....	66
3.1.4 [( <i>p-tert</i> -Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)] <sup>-</sup> .....	69
3.1.5 (Acetyl- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]aren)oxovanadium(V) .....	75
3.2 Dinukleare Oxovanadium(V)-calixarenverbindungen.....	81
3.2.1 Tetraphenylphosphonium[( <i>p-tert</i> -butylcalix[8]aren-heptahydroxylato)dioxodivanadat(V)].....	82
3.2.2 (Dimethyl- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]aren)dimethoxy-μ <sub>2</sub> -oxodioxo-divanadium(V) .....	86
3.3 Tri- und Tetranukleare Oxovanadium(V)-calixarenkomplexe .....	92
3.3.1 ( <i>p-tert</i> -Butylcalix[8]aren)bis(μ <sub>3</sub> -oxo)tetraoxotetranvanadium(V) .....	92
3.4 Mono- und dinukleare Thiacalixarenoxovanadiumkomplexe .....	103

3.4.1	Tetraphenylphosphonium[dichloro( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)oxovanadat(V)] .....	103
3.4.2	Bis(tetraphenylphosphonium)[bis {( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)( $\mu_2$ -oxo)oxovanadat(V)}].....	106
3.5	Katalytische Oxidation von Alkoholen mit Oxovanadiumcalixaren- und -thiacalixarenverbindungen .....	110
3.6	Reaktive Intermediate und Oxidationsmechanismen .....	117
3.6.1	Tetraphenylphosphonium[( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren)-oxovanadat(V)] .....	118
3.6.2	Kinetische Untersuchungen .....	121
3.6.3	Tetraphenylphosphonium[bis( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)vanadat(III)] .....	124
3.6.4	Di(Tetraphenylphosphonium)[bis( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)( $\mu_2$ -alkoholato)( $\mu_2$ -hydroxo)dioxodivanadat(IV)] .....	128
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>135</b>
4.1	Zusammenfassung .....	135
4.2	Ausblick.....	137
<b>5</b>	<b>Experimentelles.....</b>	<b>139</b>
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik .....	139
5.2	Methoden der Charakterisierung .....	139
5.3	Edukte und Liganden.....	142
5.4	Vanadium(IV)-verbindungen des <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren.....	144
5.4.1	Chloro(methyl- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]aren)vanadium(IV) .....	144
5.4.2	(Methyl- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]aren)triphenylsilanolatovanadium(IV).....	145
5.5	Vanadium(V)-verbindungen von <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren .....	147
5.5.1	(Methyl- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]aren)oxovanadium(V) .....	147
5.5.2	[( <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)]-Salze .....	148
5.5.3	(Acetyl- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]aren)oxovanadium(V) .....	152
5.5.4	<i>cis/trans</i> -(Dimethyl- <i>p</i> - <i>tert</i> -butylcalix[4]aren)dimethoxy- $\mu_2$ -oxodioxodivanadium(V).....	154
5.6	Vanadium(V)-verbindungen von <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren .....	155
5.6.1	Tetraphenylphosphonium[( <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren-heptahydroxylato)dioxovanadat(V)] .....	155
5.6.2	( <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren)bis( $\mu_3$ -oxo)tetraoxotetranavanadium(V).....	157
5.7	Vanadium(V)-verbindungen des <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylthiacalix[4]aren .....	159
5.7.1	Tetraphenylphosphonium[dichloro( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)oxovanadat(V)] .....	159
5.7.2	Bis(tetraphenylphosphonium)[bis {( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)( $\mu_2$ -oxo)oxovanadat(V)}].....	161
5.7.3	Tetraphenylphosphonium[( <i>p</i> - <i>tert</i> -butylthiacalix[4]aren)-oxovanadat(V)] .....	162

5.7.4	Tetraphenylphosphonium[bis( <i>p-tert</i> -butylthiacalix[4]aren- dihydroxylato)-vanadium(III)].....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
5.7.5	Bis(tetraphenylphosphonium)[bis( <i>p-tert</i> -butylthiacalix[4]aren- dihydroxylato)( $\mu_2$ -fluorenato)( $\mu_2$ -hydroxo)dioxodivanadat(IV)].....	165
5.7.6	Bis(tetraphenylphosphonium)[bis( <i>p-tert</i> -butylthiacalix[4]aren- dihydroxylato)( $\mu_2$ -benzylato)( $\mu_2$ -hydroxo)dioxodivanadat(IV)].....	166
5.8	Katalytische Untersuchungen .....	167
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>169</b>
6.1	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen .....	169
6.2	Verzeichnis der in den Oxidationsversuchen eingesetzten Alkohole .....	172
6.3	Quadratisch Pyramidal oder Trigonal Bipyramidal? .....	173
6.4	Daten der Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen .....	174
<b>7</b>	<b>Abkürzungen .....</b>	<b>183</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>185</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Vanadium in der heterogenen Katalyse

### 1.1.1 Vanadium

Vanadium ist eines der häufigsten Metalle (0.013 Gew.-%) in der Erdkruste und kommt in über 152 verschiedenen Mineralen vor, in Eisenerzen und in Form organischer Komplexe im Erdöl, z. B. als Vanadiumporphyrinkomplex.<sup>[1, 2]</sup> Die Hauptquelle des Vanadiums sind Vanadiumerze aus Minen in Australien, China, Russland und Südafrika. Jährlich werden etwa 38 000 Tonnen Vanadium gefördert, davon werden etwa 80 % als Zusatz für die Stahlproduktion verwendet. Ebenso wichtig ist Vanadium aufgrund der geringen Dichte, der hohen Festigkeit und der Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen Temperaturen für die Raumfahrt. Die vorherrschende nicht-metallurgische Verwendung des Vanadiums, die etwa 5 % der jährlichen Produktion ausmacht, ist der Einsatz in der Katalyse. In industriellen Prozessen (Tabelle 1) werden Vanadiumoxid-basierende Katalysatoren für die Herstellung von z. B. Schwefelsäure und Phthalsäureanhydrid und für die Reduktion von Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>) aus Abgasen eingesetzt.<sup>[3-9]</sup>

*Tabelle 1: Industrielle katalytische Prozesse, die Vanadiumoxide verwenden.<sup>[10]</sup>*

industrieller Prozess	verwendete Katalysatoren
Oxidation von SO <sub>2</sub> zu SO <sub>3</sub> in der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Herstellung	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Oxidation von Benzol zu Maleinsäureanhydrid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Oxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid <sup>[11]</sup>	V-, P-Oxide
Oxidation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid	V-, Mo-Oxide
Oxidation von Buten zu Phthalsäureanhydrid	V-Oxide, Phosphate
Oxidation von <i>o</i> -Xylol zu Phthalsäureanhydrid	V-, Ti-Oxide
Selektive Reduktion von NO <sub>x</sub> mit NH <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>

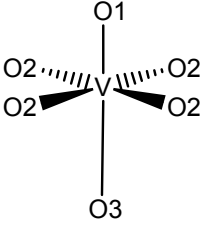
Vanadium besitzt die Elektronenkonfiguration [Ar]3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup> und kann in Verbindungen in den Oxidationsstufen –3 und –1 bis +5 vorkommen. Zu den wichtigsten Verbindungen des Vanadiums zählen seine Oxide. V<sup>5+</sup> (d<sup>0</sup>) kann in Oxiden unterschiedliche Koordi-

nationsgeometrien einnehmen; es kann tetraedrisch, aber auch fünf- und sechsfach koordiniert vorliegen. Vanadiumoxide in der Oxidationsstufe +4 sind ebenfalls stabil, und die Vanadiumzentren weisen dort meist eine quadratisch pyramidale oder pseudo-oktaedrische Anordnung der Liganden um das Vanadiumatom auf. Die Oxide des Vanadiums in den Oxidationsstufen +3 ( $d^2$ ) und +2 ( $d^3$ ) sind nur unter reduzierenden Bedingungen (z. B. Sauerstoff-freie Atmosphäre mit  $p_{H_2} \approx 10^{-8}$  mbar) stabil. Zwar kennt man auch Verbindungen, in welchen das Vanadium die Oxidationsstufen +1, 0, -1 und -3 aufweist, jedoch handelt es sich nicht um Oxidverbindungen.

### 1.1.2 Vanadium(V)-oxid

Vanadium(V)-oxid ist ein orange farbenes Oxid mit sauren Eigenschaften, in dem die Liganden um das Metallatom verzerrt oktaedrisch angeordnet sind. Die Struktur von  $V_2O_5$  wird häufig in Form von Zick-Zack-Ketten von quadratisch pyramidalen  $VO_5$ -Einheiten beschrieben. Die  $VO_5$ -Einheiten sind über Ecken miteinander verknüpft und bilden Doppelketten aus. Diese Ketten sind über die Kanten mancher Pyramiden miteinander verbunden, so dass Schichten gebildet werden. Durch die Stapelung solcher Schichten entstehen oktaedrische  $VO_6$ -Einheiten, die durch drei verschiedene Bindungslängen zwischen Vanadium und Sauerstoff charakterisiert werden (Tabelle 2).<sup>[10]</sup>

Tabelle 2: In  $V_2O_5$ -Kristallen existieren drei unterschiedliche V–O-Bindungslängen.

	Bindungslängen [Å]	
	V–O1	1.58
	V–O2	1.83
	V–O3	2.79

Das Vanadiumatom befindet sich etwas oberhalb der quadratischen Fläche zu O1 hin verschoben und bildet zu diesem eine starke Bindung mit einer Länge von (V–O1) 1.58 Å aus. Die gegenüberliegende Bindung ist deutlich länger (V–O3 2.79 Å) und entspricht der Bindung des Vanadiumatoms zur Oxogruppe der nächsten Schicht. Die vier V–O2-Bindungen zu den Sauerstoffatomen der basalen Fläche besitzen eine Länge von 1.83 Å.



### 1.1.3 Vanadium(V)-oxid als heterogener Katalysator

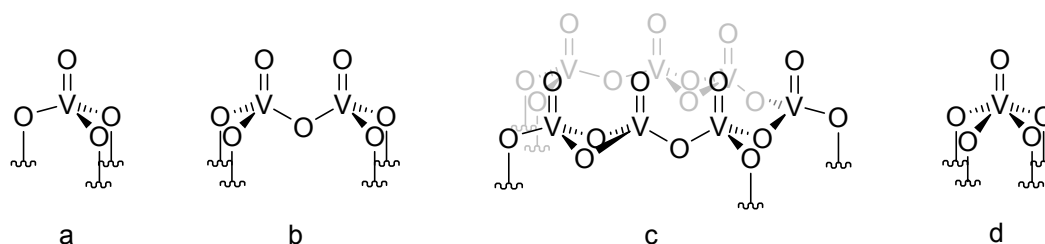
Die Mehrzahl der auf Vanadium(V)-oxid basierenden Katalysatoren besteht aus einer auf der Oberfläche eines oxidischen Trägers, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$ , aufgetragenen Vanadiumoxidphase. Die Trägeroxide besitzen eine hohe mechanische Belastbarkeit, eine hohe thermische Stabilität und eine große Oberfläche. Diese Eigenschaften bleiben größtenteils auch nach Aufbringen des katalytisch aktiven Metalloxides erhalten.<sup>[3, 12]</sup> Man versprach sich somit von der Trägerung eine verbesserte Nutzung der katalytischen Aktivität der aktiven Metalloid-Phase. Ursprünglich wurde erwartet, dass sich das Trägermaterial inert verhält. Jedoch werden die katalytischen Eigenschaften geträgerter Vanadiumoxide durch die Natur des Metalloid-Trägers und die Beladung mit Vanadiumoxid beeinflusst. Die Ursachen und Mechanismen dieses als Metalloid-Träger-Effekt bezeichneten Verhaltens konnten bislang noch nicht vollständig aufgeklärt werden. Die Acidität der Oberfläche des Trägermetalloxides wurde als eine Ursache identifiziert. Die meisten reaktionsträgen Metalloxe besitzen eine basische Oberfläche, die mit  $\text{M}-\text{OH}$ ,  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ ,  $\text{M}=\text{O}$  oder  $\text{M}-[\ ]$  Funktionalitäten abschließt, wobei  $\text{M}-[\ ]$  eine Sauerstofffehlstelle darstellt.<sup>[13-15]</sup> Acide Metalloxe wie z. B.  $\text{VO}_x$  binden bevorzugt über die basischen Hydroxygruppen an der Oberfläche des Trägeroxides.<sup>[16]</sup> Auf Trägermaterialien wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  kann für das acide Oxid eine nahezu  $\sim 100\%$ ige Dispersion erreicht werden. Für  $\text{SiO}_2$  als Trägermaterial liegt die Dispersion aufgrund des stärker aciden Charakters der OH-Gruppen auf der Oberfläche meist unter  $100\%$ <sup>[17]</sup>, was die Bildung von polymeren  $\text{VO}_x$ -Einheiten und nanokristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  zur Folge hat.\* Die Acidität des Trägeroxides beeinflusst somit die Verteilung und die geometrische Struktur des aktiven Vanadiumoxides auf der Oberfläche und infolgedessen die katalytischen Eigenschaften, wie Aktivität und Selektivität.<sup>[18-20]</sup>

Je nach Wahl der Präparationsbedingungen während der Herstellung eines geträgerten Vanadiumoxides kann die Bildung unterschiedlicher molekularer Konstitutionen auf der Oberfläche beobachtet werden (Schema 1). Neben nanokristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$ , in dem sich Oxovanadiumeinheiten zu Schichten und Blöcken zusammenlagern, können isolierte Oxovanadiumgruppen mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie (Schema 1a), dinukleare (Schema 1b) und polynukleare (Schema 1c) Einheiten entstehen. Während die

---

\* Vanadium tendiert besonders im sauren Medium zur Ausbildung von Polyoxoanionen.

isolierten  $\text{VO}(\text{OR})_3$ -Spezies bei geringer Oberflächenbeladung beobachtet werden, steigt der Anteil der oligonuklearen Spezies mit zunehmender Beladung an. Die Ausbildung kristalliner  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Nanopartikel hängt zum einen von der Beladung des Trägeroxides mit  $\text{VO}_x$  ab, sie wird zum anderen aber auch durch die Natur des Trägeroxides beeinflusst (je höher die Acidität, desto stärker die Tendenz zur Ausbildung von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).



Schema 1: Mögliche Strukturelemente auf den Trägeroberflächen nach Beladung mit Vanadium(V)-oxid: a) isolierte Vanadiumoxid-Einheit; b) dinukleare Vanadiumoxid-Einheit; c) zweidimensionale Vanadiumoxidketten; d) quadratisch pyramidal koordiniertes isoliertes Vanadat.

Darüber hinaus konnten auf  $\text{Rh}(111)$ -Oberflächen unter oxidierenden Bedingungen ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-8}$  mbar,  $250^\circ\text{C}$ ) neben tetraedrischen  $\text{VO}(\text{OR})_3$ -Einheiten (Schema 1a) und  $\text{V}_6\text{O}_{12}$ -Clustern auch quadratisch pyramidale  $\text{VO}(\text{OR})_4$ -Einheiten (Schema 1d) nachgewiesen werden.<sup>[21]</sup> Letzteres Strukturmotiv entspricht der Koordination des Vanadiumatoms im Vanadium(V)-oxid mit dem Unterschied, dass die Koordinationsstelle in *trans*-Position zur Oxogruppe unbesetzt bleibt.

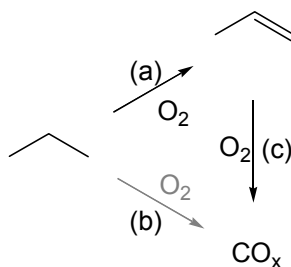
#### 1.1.4 Oxidative Dehydrierung (ODH) von Alkanen

Olefine werden in der Chemischen Industrie als Grundbausteine für die Synthese von Zwischenprodukten (wie z. B. Acrolein und Acrylnitril) und Polymeren benötigt. Sie werden durch endotherme Prozesse bei hohen Temperaturen hergestellt, wie z. B. durch das Cracken, die Dehydrierung oder das Reforming. Diese Prozesse weisen typischerweise eine Selektivität von 50 bis 80% auf, als Nebenprodukt wird bei diesen Verfahren  $\text{CO}_2$  gebildet. Eine Verringerung der  $\text{CO}_2$ -Bildung kann durch die direkte Umwandlung von Methan und anderen Alkanen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) in die entsprechenden Alkene und Oxidationsprodukte erreicht werden. Ferner ist ein Ersatz des stark endothermen Prozesses durch ein exothermes Verfahren wünschenswert, in dem die in Form von Wärme freigesetzte Energie genutzt werden könnte. Mit dem Verfahren der Oxidativen Dehydrierung (ODH) von Alkanen könnte dies ermöglicht werden.<sup>[11]</sup> Die Bildung von

Wasser während der ODH ist eine stark exotherme Reaktion, welche die nötige Energie für die Dehydrierung liefern könnte. Dadurch würde der Prozess deutlich niedrigere Temperaturen erfordern.<sup>[6]</sup> Das müsste wiederum zur Reduktion von Nebenreaktionen, wie dem Cracken von Alkanen und der Koks-Bildung führen. Die ODH birgt jedoch auch einige Nachteile, so ist es z. B. schwierig die konsekutive Oxidation des Alkens zu CO und CO<sub>2</sub> (CO<sub>x</sub>) zu kontrollieren.

In den letzten 20 Jahren wurde von vielen katalytischen Systemen für die ODH in Patenten und anderen wissenschaftlichen Veröffentlichungen berichtet.<sup>[22-24]</sup> Viele Übergangsmetalloxidkatalysatoren weisen eine hohe Selektivität bezüglich des Alkens als Reaktionsprodukt jedoch nur bei sehr geringen Alkan-Umsatzraten auf, alle zeigen eine deutliche Abnahme der Alkenselektivität bei steigendem Alkanumsatz.<sup>[25, 26]</sup> Die geringe Ausbeute des Alkens stellt noch immer ein großes Problem der ODH dar. Um eine Steigerung der Propenausbeute zu erreichen, ist die Entwicklung verbesserter Katalysatoren erforderlich. Dies kann aber nur mit einem umfassenden Verständnis der während und nach der Katalyse ablaufenden Prozesse gelingen.

Als allgemein akzeptiert können folgende Aspekte angesehen werden: 1) Die Reaktion verläuft parallel-konsekutiv. Die hohe Ausbeute an CO<sub>x</sub> wird hauptsächlich durch die sich an die ODH anschließende Überoxidation des Alkens (Schema 2) verursacht, während die parallel verlaufende Totaloxidation des Alkans von untergeordneter Bedeutung ist.



Schema 2: (a) Oxidative Dehydrierung von Propan zu Propen; (b) Totaloxidation von Propan zu CO<sub>x</sub>; (c) Totaloxidation von Propen zu CO<sub>x</sub>.

2) Die Reaktion verläuft nach einem Mars van Krevelen-Mechanismus<sup>[27, 28]</sup>, welcher als eine Reduktion der Oxidoberfläche durch das Alkan und anschließende Reoxidation durch die sauerstoffhaltige Gasphase verstanden werden kann. 3) Die Aktivierung der C–H-Bindung im Alkan ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

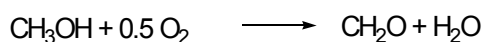
Inzwischen wird angenommen, dass für die ODH von Propan vermutlich größere Vanadiumoxiddomänen benötigt werden. Für die Zersetzung von Propan sollen ebenfalls Polyvanadatbereiche erforderlich sein, während die Zersetzung von Propan vermutlich an kleineren Domänen stattfindet.<sup>[11]</sup>

### 1.1.5 Selektive Oxidation von Methanol

Formaldehyd ist ein reaktives Molekül und eine der wichtigsten Chemikalien in der Industrie. Aufgrund seiner hohen Reaktivität ist es ein wichtiges Edukt für höherwertige Produkte. Formaldehyd und seine Polymere finden hauptsächlich Verwendung in der Synthese von Kunststoffen, Klebstoffen und Harzen. Des Weiteren wird es für die Herstellung von Textilien, Papier, Dünger und anderen Chemikalien benötigt. Formaldehyd entsteht in heterogen katalysierten Prozessen als Produkt der selektiven Oxidation von Methanol.<sup>[29]</sup>

Unter der Vielzahl an ODH-Reaktionen, welche durch geträgerte Vanadiumoxide katalysiert werden, wurde die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd besonders intensiv untersucht, da sie als ein einfaches Modell angesehen werden kann.<sup>[30]</sup> Die dafür aus theoretischen Untersuchungen und experimentellen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse können auch auf andere heterogen katalysierte Oxidationsreaktionen übertragen werden.

Die selektive Oxidation von Methanol (Schema 3) wird gewöhnlich bei 230 °C in einem Fixed-Bed-Reaktor durchgeführt.<sup>[31]</sup> Während der Oxidation zu Formaldehyd wird das geträgerte Vanadium(V)-oxid teilweise reduziert.<sup>[32, 33]</sup>



*Schema 3: Selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd.*

Am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd lässt sich der Metalloxid-Träger-Effekt gut verdeutlichen. Er beeinflusst sowohl die Selektivität, als auch die Aktivität. Abbildung 1 illustriert das Phänomen am Beispiel unterschiedlich geträgerter Vanadiumoxiddkatalysatoren, die sich auch aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität als besonders geeignet herausgestellt haben.<sup>[23, 24, 32, 34-41]</sup> Eingesetzt wurden die gleichen isolierten und polymeren  $[\text{VO}_4]$ -Oberflächenspezies auf unterschiedlichen Trägermaterialien, mit einer Ausnahme: Aufgrund der geringen Oberflächenbedeckung,

die auf  $\text{SiO}_2$  erreicht werden kann, waren nur isolierte  $\text{VO}_4$ -Spezies vorhanden. Aufgetragen wurde die Umsatzrate (TOF) der Methanoxidation – sie dient als Maß für die Aktivität – gegen die Elektronegativität des Trägeroxides. Die Umsatzrate steigt bei Variation des Trägermaterials um den Faktor  $\sim 10$  bei sinkender Elektronegativität des Kations des Trägeroxides. Dieser Trend suggeriert, dass eine geringe Elektronegativität des Kations des Trägers zu einer höheren Elektronendichte in der  $[\text{VO}_4]$ -Einheit führt, wodurch die Aktivität erhöht wird.<sup>[15]</sup> Eine hohe Elektronendichte am Vanadium sollte den C–H-Bindungsbruch begünstigen.

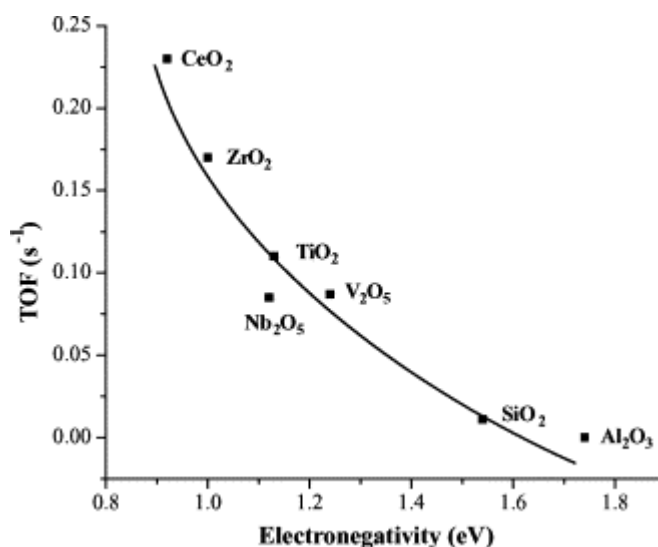
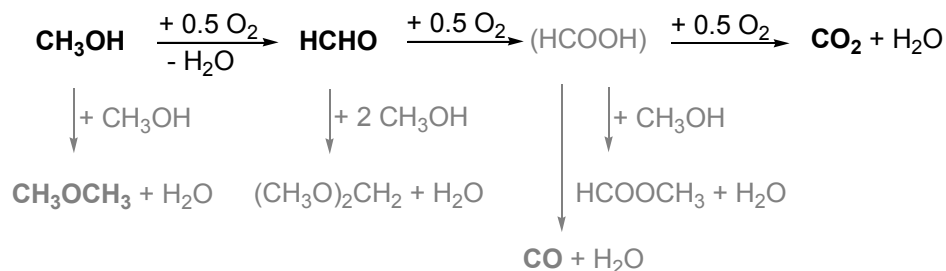


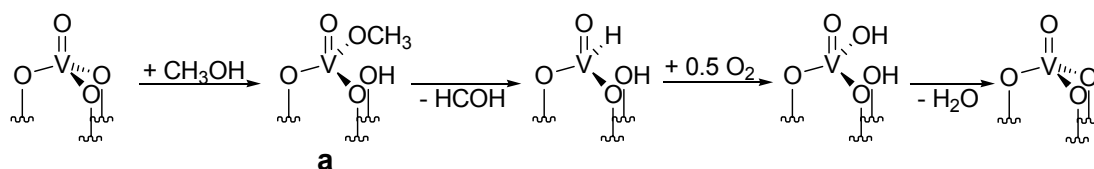
Abbildung 1: Abhängigkeit der Aktivität des Katalysators in der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd vom Trägermaterial.<sup>[15]</sup>

In Abhängigkeit von der Reaktionsführung kann die Oxidation von Methanol zu einer Vielzahl an Produkten führen (Schema 4). Neben dem erwünschten Produkt der selektiven Oxidation, Formaldehyd, können sich auch Dimethylether, Dimethoxymethan, Methylformiat und die Produkte der Totaloxidation, CO und  $\text{CO}_2$ , bilden.<sup>[42]</sup> Als wichtigstes Nebenprodukt wurde Dimethylether identifiziert, dessen Bildung vermutlich auf die Anwesenheit von aciden Gruppen auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist.



Schema 4: Die Oxidation von Methanol kann zu einer Vielzahl von Produkten führen.<sup>[42]</sup>

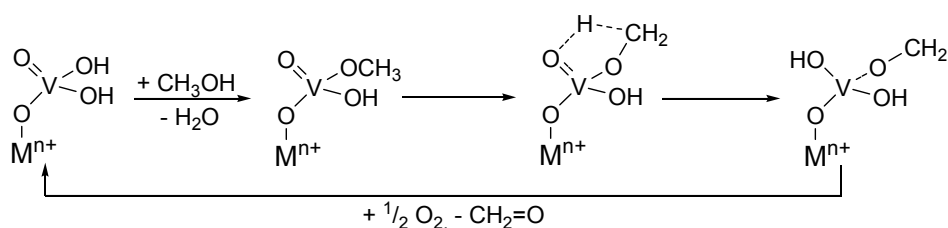
Bezogen auf die Oxovanadiumseinheiten auf der Oberfläche handelt es sich bei der Oxidation von Methanol um eine Reaktion erster Ordnung. Das heißt, die Oxidation von Methanol ist eine unimolekulare Reaktion, die nur eine katalytisch aktive Oberflächenspezies erfordert. Ein denkbarer Reaktionsmechanismus (Schema 5), der von der Anwesenheit von pyramidalen  $[\text{VO}_4]$ -Einheiten ausgeht, verläuft über das auch spektroskopisch nachgewiesene Methoxyvanadiumintermediat **a**.<sup>[33]</sup>



Schema 5: Reaktionsmechanismus für die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an geträgerten Vanadiumoxid-Katalysatoren.<sup>[33]</sup>

Die Spaltung einer C–H-Bindung in **a** wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beschrieben. Schema 5 zeigt ein typisches Beispiel für einen Mars van Krevelen-Mechanismus: Die Oxidation des Kohlenwasserstoffes geht mit der Reduktion der Oberflächenspezies zu einem Hydridovanadiumkomplexfragment einher, welches anschließend mit Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert wird.

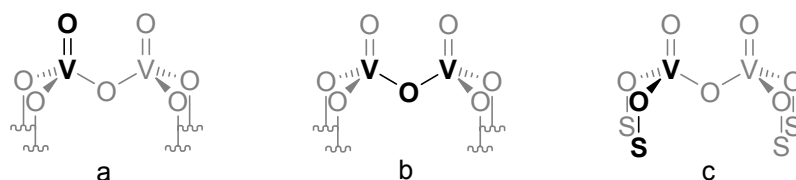
Im Jahr 2004 wurde von der Arbeitsgruppe WECKHUYSEN<sup>[43]</sup> für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -geträgertes Vanadiumoxid auf der Grundlage von DFT-Rechnungen und Temperatur-abhängigen Raman-Messungen das sogenannte *Umbrella*-Modell vorgestellt. Darin ist eine  $[\text{VO}_4]$ -Einheit nur über ein Sauerstoffatom mit dem Trägeroxid verknüpft. Zwei bzw. drei Jahre später wurde die Gültigkeit dieses Modells auch für  $\text{SiO}_2$ <sup>[44]</sup>,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[45]</sup> und  $\text{ZrO}_2$ <sup>[45]</sup> als Trägeroxide gezeigt. Die Oxidation von Methanol könnte nach dem in Schema 6 vorgeschlagenen Mechanismus erfolgen. Der erste Reaktionsschritt wäre die dissoziative Adsorption von Methanol, welche an einer V–OH-Gruppe stattfindet. Anders als in einem Modell mit pyramidalen  $[\text{VO}_4]$ -Einheiten, die über drei Sauerstoffatome mit dem Trägeroxid verknüpft sind<sup>[46]</sup>, ist hier nicht die Spaltung einer V–O–S-Einheit für die Adsorption von Methanol erforderlich. Die Oxidation der am Vanadiumatom gebundenen Methoxyeinheit erfolgt unter Beteiligung der O=V-Bindung.



Schema 6: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd nach dem Umbrella-Modell.<sup>[45]</sup>

### 1.1.6 Potentiell katalytisch aktive Funktionalitäten

Eine nach wie vor interessante Frage ist, welche Funktionalitäten in geträgerten Vanadiumoxiden für eine hohe Aktivität und eine hohe Selektivität in der ODH verantwortlich sind.<sup>[47-49]</sup> Grundsätzlich kann man drei funktionale Einheiten unterscheiden (Schema 7): Die terminale O=V-Einheit (a), verbrückende V–O–V-Einheiten (b) und die V–O–S-Einheit zum Träger (*S* = Support) (c). Geht man von kristallinem Vanadium(V)-oxid aus, kommt prinzipiell auch noch ein dreifach verbrückender Oxoligand in Betracht. An den Seitenflächen kristallinen Vanadium(V)-oxides gibt es außerdem terminale V–(OH)-Gruppen, welche ebenfalls eine katalytische Aktivität ausüben können.



Schema 7: V–O-Einheiten, die während der Oxidationsreaktion von Bedeutung sein können.

#### Die terminale O=V-Bindung

Bereits 1968 wurde der terminalen O=V-Einheit aufgrund von Ergebnissen aus Adsorptionsuntersuchungen mittels IR-Spektroskopie eine Schlüsselrolle zugeschrieben.<sup>[50]</sup> Bei der Oxidation von Butan mit geträgertem und nicht geträgertem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde bei gegebener O<sub>2</sub>-Konzentration eine Abhängigkeit des Umsatzes von der d<sup>0</sup>-V(O)-Konzentration auf der Oberfläche gefunden<sup>[51]</sup>, welche auf eine entscheidende Rolle der O=V-Einheiten schließen ließ. Für die Oxidation von Ethan an einem gut charakterisierten, SiO<sub>2</sub>-geträgerten Vanadium(V)-oxid wurde ebenfalls die terminale O=V-Funktionalität als aktive Einheit verantwortlich gemacht.<sup>[52]</sup> Und auch die Ergebnisse von

theoretischen Arbeiten weisen diesem Bindungstyp eine erhöhte Aktivität zu.<sup>[53, 54]</sup> So legen die Ergebnisse von Rechnungen zur elektronischen Struktur von  $V_2O_5$  ebenfalls nahe, dass die  $O=V$ -Einheiten für die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen verantwortlich sind. BELL untersuchte mit seinen Mitarbeitern die Oxidation von Propan an kleinen  $V_2O_5$ -Clustern mit Hilfe von Dichte-Funktional-Berechnungen und fand ebenfalls eine erhöhte Aktivität der  $O=V$ -Einheit. Andererseits konnte durch  $^{18}O$ -Markierungsexperimente, bei denen die terminale Oxovanadiumgruppe als  $^{18}O=V$  vorlag, gezeigt werden, dass die  $^{18}O-V$ -Bindung während der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd erhalten bleibt.<sup>[32, 33, 55]</sup>

### Die verbrückende V–O–V-Einheit

EON et al.<sup>[23]</sup> haben den Verlauf der Oxidation von Propan an  $\gamma-Al_2O_3$  geträgertem  $V_2O_5$  mit Hilfe von ESR-, NMR- und Ramanspektroskopie untersucht und die verbrückende V–O–V-Funktionalität als aktive Einheit ermittelt. Ebenfalls wurde die Adsorption von Methanol und Essigsäure<sup>[56]</sup> bzw. von Propan und Ethan<sup>[57, 58]</sup> an  $V_2O_5$ -Oberflächen durch Berechnungen beschrieben. Die Ergebnisse dieser Rechnungen lassen auf eine Beteiligung der verbrückenden Sauerstoffatome schließen. Mit steigender Beladung an  $V_2O_5$  sollte die Oberflächenkonzentration an verbrückenden V–O–V-Einheiten zunehmen. In Folge dessen müsste sich mit steigender Beladung auch die Umsatzrate des Katalysators erhöhen. Im Falle von  $ZrO_2$ -geträgerten Proben wurde jedoch beobachtet, dass die Umsatzrate bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd unabhängig von der Vanadiumoxid-Beladung ist.<sup>[10]</sup>

### Die V–O–S-Einheit

Ein direkter Nachweis für eine Beteiligung einer V–O-Einheit mit Bindung zu einem Trägermetallatom an die Oxidation eines Alkans oder von Methanol wurde noch nicht erbracht. Die Abhängigkeit der Umsatzrate der Methanol-Oxidation von der Wahl des Trägermaterials könnte einen indirekten Hinweis darauf liefern.<sup>[59]</sup> Aufgrund der Komplexität der Oberflächenstrukturen von geträgerten Katalysatoren wird die Beschaffenheit der Vanadium-Träger Wechselwirkung bislang jedoch kaum verstanden.<sup>[34]</sup> DFT-Berechnungen zur Reaktivität von kubischem POSS (**p**olyedrische **o**ligomere **S**ilsesquioxane), in welchem eine H–Si-Einheit des  $Si_8O_{12}H_8$  durch eine  $O=V$ -Einheit ersetzt wurde, legen eine Beteiligung der V–O–Si-Bindung an der Oxidation von Methanol zu



Formaldehyd nahe.<sup>[46, 60]</sup> Die dissoziative Adsorption von Methanol führt zur Ausbildung einer Silanolgruppe und einer Methoxygruppe am Vanadiumatom.

### **Der dreifach verbrückende Oxoligand**

Verglichen mit den terminalen und  $\mu_2$ -verbrückenden Oxoliganden wurde der dreifach verbrückende sehr selten diskutiert. Mit Hilfe von semiempirischen Berechnungen zeigten RAMIREZ et al.<sup>[61]</sup>, dass die entstehende Vakanz an dieser dreifach verbrückenden Position verglichen mit den terminalen und zweifach verbrückenden Leerstellen die größte Stabilität aufweist.

### **Terminale V–OH-Bindungen**

Kristallines Vanadium(V)-oxid mit Plättchengestalt enthält auf den basalen Flächen terminale O=V- bzw. verbrückende V–O–V-Gruppen, und an den Seitenflächen terminale V–OH-Funktionen.<sup>[62]</sup> Während die funktionalen Einheiten der basalen Flächen Methanol nicht chemisorbieren, konnte von SLEIGHT et al. eine Reaktion des Methanols mit den V–OH-Gruppen der Seitenflächen nachgewiesen werden, die zu Methoxyvanadiumgruppen und Wasser führt.<sup>[63-65]</sup> Das Vorhandensein terminaler V–OH-Gruppen auf der Oberfläche geträgerter Vanadium(V)-oxidkatalysatoren ist jedoch spektroskopisch nicht belegt.

Die Entwicklung effektiverer Katalysatoren wird durch die zum Teil hohe Zahl verschiedenartiger aktiver Zentren und der daraus resultierenden Schwierigkeit, Zusammenhänge zwischen Struktur und Aktivität herzustellen, erschwert. In den wenigsten Fällen konnten die für die jeweiligen aktiven Zentren wirksamen Mechanismen genau geklärt werden. Deshalb ist die Heterogene Katalyse noch immer zu einem großen Teil auf empirisch bestimmte Parameter angewiesen.<sup>[66]</sup> Grundsätzlich wird die Leistungsfähigkeit eines geträgerten Metalloxidkatalysators durch viele Parameter beeinflusst, von denen die wichtigsten die Metalloxidbeladung, die Bedingungen der Vorbehandlung, die molekulare Struktur auf der Oberfläche, die elektronische Struktur und die Wahl bzw. Zusammensetzung des Trägeroxides sind.<sup>[1, 2, 18-20]</sup> Trotz zahlreicher Untersuchungen ist noch immer unklar, welche der genannten Parameter in welcher Form tatsächlich für die Funktion eines Katalysators verantwortlich sind.

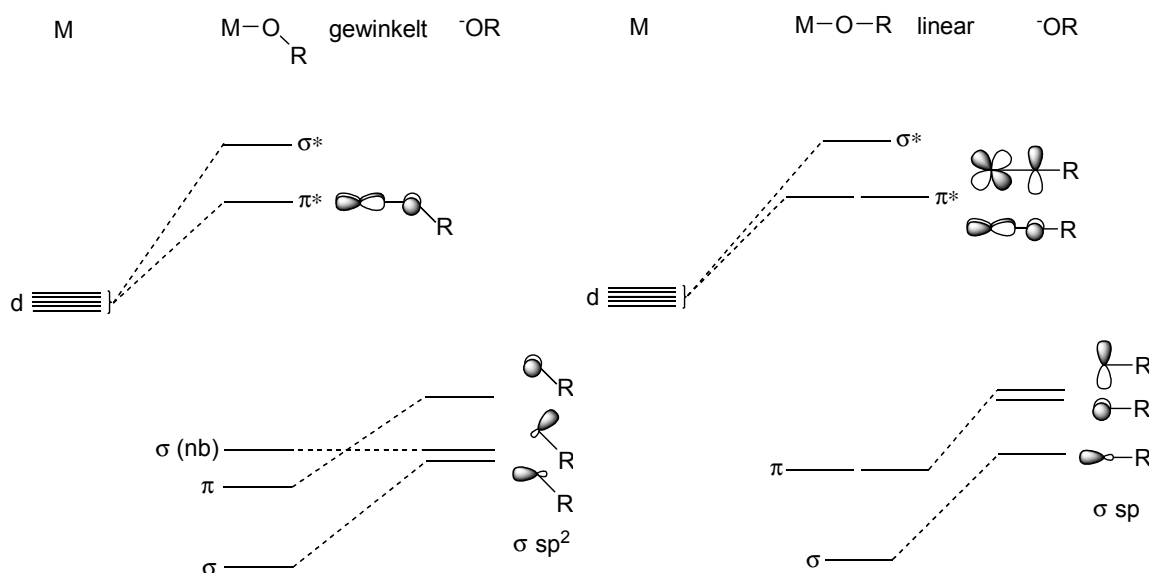
## 1.2 Molekulare Modellkomplexe für geträgerte Vanadiumoxid-Katalysatoren

Durch die umfassende Bedeutung geträgerter Übergangsmetallkatalysatoren ist es erforderlich geworden, die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse auf molekularem Niveau zu verstehen. Trotz zunehmender Einblicke in die Abläufe an Katalysatoroberflächen reichen die zur Verfügung stehenden Techniken nicht für detaillierte mechanistische Studien aus, so dass noch immer nicht hinreichend geklärt werden konnte, welche aktiven Spezies an der Katalyse beteiligt sind. Im Gegensatz dazu können homogene Systeme deutlich leichter untersucht und beschrieben werden. Die Entwicklung von Modellen für essentielle Ausschnitte heterogener Katalysatoren bietet daher die Möglichkeit, Prozesse auf molekularem Niveau zu verstehen, woraus sich Erkenntnisse für die Verbesserung von Selektivität, Aktivität und Lebensdauer der Katalysatoren ableiten lassen. Dies sollte mit Hilfe spektroskopischer Methoden, die für heterogene Katalysatoren nicht zur Verfügung stehen und durch die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von Reaktionsintermediaten, gelingen.

### 1.2.1 Alkoxid-Liganden

Eine Klasse von Liganden, die auf koordinierenden Sauerstoffatomen basieren, sind Alkoxide ( $RO^-$ ), wobei  $R$  ein Alkyl- oder Arylrest sein kann. Von den meisten Metallen der Hauptgruppen und vielen Übergangsmetallen sind homoleptische Verbindungen des Typs  $M(OR)_x$  bekannt, oder es wurden Komplexe der Form  $L_nM(OR)_x$  beschrieben. Alkoxidliganden besitzen formal eine negative Ladung. In Abhängigkeit von der relativen Elektropositivität des Metalls und der Natur des Substituenten  $R$  hat die Metall-Sauerstoffbindung entweder einen eher kovalenten oder einen stärker ionischen Charakter ( $RO^{\delta-}M^{\delta+}$ ). Durch einen Wechsel der Hybridisierung von  $sp^3$  zu  $sp^2$  und  $sp$  wird dem Sauerstoffatom eine Wechselwirkung mit einem, zwei oder drei Orbitalen des Metallzentrums und damit die Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen ermöglicht.<sup>[67]</sup> Die Alkoxidliganden können als  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren fungieren, wobei für die  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung am Metall ein freies Atomorbital geeigneter Energie und Symmetrie zur Verfügung stehen muss. Aufgrund der guten Donoreigenschaften kann der  $RO^-$ -Ligand Metallatome in hohen Oxidationsstufen stabilisieren.<sup>[68]</sup> In einer gewinkelten  $M-O-R$ -Einheit (ca.  $120^\circ$ ) besitzt der Sauerstoff zwei freie Elektronenpaare in nicht entarteten Orbitalen. Mit zunehmendem Bindungswinkel werden die beiden Orbitale äquivalent

(Schema 8). Bei linearer M–O–R-Anordnung kann das Sauerstoffatom als sechs-Elektronendonator ( $\sigma^2 + \pi^4$ ) angesehen werden. Allgemein kann man sagen, dass die RO→M-Wechselwirkungsstärke als Folge der besseren Orbitalüberlappung mit zunehmendem M–O–R-Bindungswinkel anwächst und dadurch die M–O-Bindungslänge abnimmt.<sup>[68]†</sup> In einer Reihe von strukturellen und anderen Studien hat sich gezeigt, dass Aryloxide schwächere  $\pi$ -Donorliganden sind als aliphatische Alkoxide.<sup>[69]</sup>



Schema 8:  $ROp_\pi - Md_\pi$ -Bindung dargestellt in einem MO-Schema. Links ist die Wechselwirkung innerhalb eines gewinkelten  $sp^2$ -hybridisierten Alkoxides dargestellt, rechts wird die lineare Bindungssituation gezeigt.<sup>[68]</sup>

Das Orbital am Sauerstoffatom, welches mit den nicht bindenden Elektronen besetzt ist, liegt energetisch unterhalb der Metall-basierten d-Orbitale. Das hat zur Folge, dass beim Zustandekommen einer Bindung das Metallzentrum stärker elektropositiv und das Sauerstoffatom stärker elektronegativer wird. Der Charakter des M–O– $\pi$ -Orbitals wird somit stark durch den Liganden geprägt, während das M–O– $\pi^*$ -Orbital am Metall zentriert ist. Eine wichtige Eigenschaft von Alkoxidliganden ist, dass sie elektronisch auf die Aufnahme oder Abgabe von Substraten durch das Metallzentrum reagieren können.

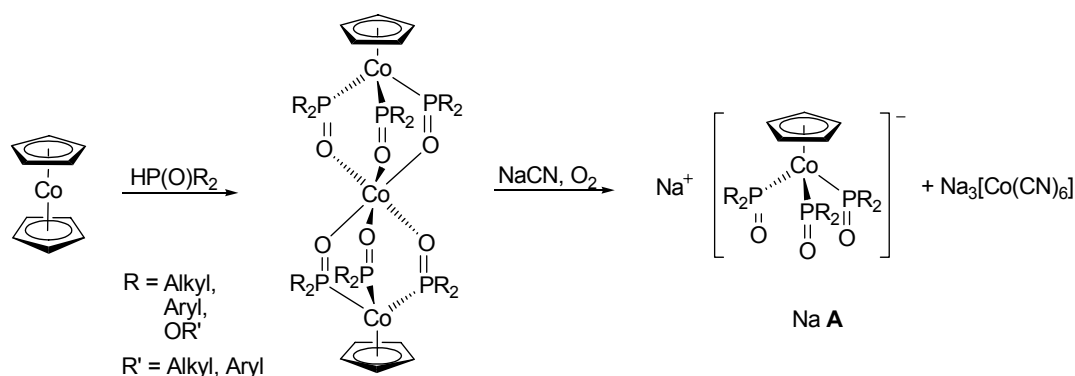
Ein Mangel vieler Modelle, z. B. von Metallalkoxidverbindungen, ist ihre Unfähigkeit, die Koordinationsgeometrie einer Oxidoberfläche nachzuahmen. In der Regel übt die Koordinationssphäre einen entscheidenden Einfluss auf das Metallatom aus, kleinere

† Ein Wechsel der Hybridisierung des Sauerstoffatoms von  $sp^2$  zu  $sp$  würde, aufgrund des höheren s-Charakters, an sich auch schon in einer kürzeren M–O-Bindung resultieren.

Änderungen dieser Anordnung können die chemische Reaktivität drastisch verändern.<sup>[68]</sup> Es ist daher erforderlich, Modellsysteme zu finden, die die Koordinationsgeometrie einer oxidischen Oberfläche nachahmen.

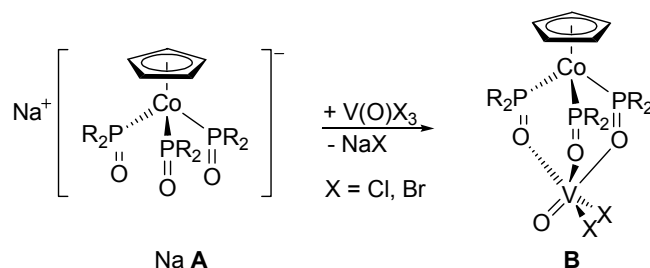
### 1.2.2 Ein monoanionischer, tripodaler Ligand – der „Kläui-Ligand“

Tripodale anionische Sauerstoffliganden des Typs  $[\text{CpCo}[\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_3]^-$  ( $\text{A}^-$ ) nennt man nach ihrem Erfinder auch Kläui-Liganden.<sup>[70]</sup> Sie sind extrem unreaktiv, und vielseitige Chelatliganden. Zur Herstellung des Liganden  $\text{A}^-$  wird Cobaltocen mit Diestern der Phosphorigen Säure oder sekundären Phosphanoxiden ohne Lösungsmittel auf 100 °C erhitzt. Aus der so erhaltenen Verbindung  $\text{CoA}_2$  kann man mit Cyanid in Gegenwart von Luftsauerstoff  $\text{A}^-$  freisetzen (Schema 9). Die Reste  $R$  lassen sich beliebig variieren, das Phosphoratom kann auch zwei unterschiedliche Substituenten  $R$  tragen. Der Ligand  $\text{A}^-$  weist einige für metallorganische Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften auf. So ist er beispielsweise chemisch sehr robust:  $\text{A}^-$  löst sich unzersetzt in wässriger Schwefelsäure und wird nicht durch Luftsauerstoff oxidiert. Die Natriumsalze einiger dieser Verbindungen sind sowohl in Wasser als auch in Pentan gut löslich. Komplexe sind mit fast allen Metallionen bekannt; das liegt unter anderem auch daran, dass dieser tripodale Ligand sich den sterischen Ansprüchen der Metallionen weitgehend ohne Stabilitätsverlust anpassen kann. Das  $\pi$ -Donorvermögen ist relativ stark, während das  $\pi$ -Akzeptorverhalten so gut wie nicht ausgeprägt ist. Damit ähnelt der Kläui-Ligand in seinen elektronischen Eigenschaften Oxoliganden. Das Cobaltatom des Liganden kann in Abhängigkeit von der Temperatur und den Substituenten  $R$  in der  $d^6/\text{low-spin-}$  (diamagnetisch) oder in der  $d^6/\text{high-spin-Konfiguration}$  (paramagnetisch) vorliegen.



Schema 9: Synthese des tripodalen Liganden  $\text{A}^-$ .<sup>[70]</sup>

Im Jahr 2003 wurde von der Umsetzung des Liganden **A**<sup>-</sup> mit Oxovanadiumtrihalogeniden berichtet, bei der Verbindungen des Typs **B** erhalten werden konnten (Schema 10). Das Vanadiumatom ist oktaedrisch koordiniert und bietet Platz für Angriffe von Alkoholen, was zu entsprechenden Alkoxidverbindungen führen könnte.<sup>[71]</sup>



Schema 10: Synthese des Oxovanadiumkomplexes **B**.

Aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften – er besitzt nur eine negative Ladung, wodurch er sich von oxidischen Oberflächen unterscheidet – ist der tripodale anionische Kläui-Ligand als Modell für eine Oxidoberfläche weniger geeignet. Die koordinierenden P=O-Einheiten enthalten formal neutrale Oxoliganden, so dass nur eine koordinative Wechselwirkung vorliegt. Um das Metallzentrum (in diesem speziellen Fall Vanadium) in einer hohen Oxidationsstufe zu stabilisieren, sind bei Verwendung des Liganden **A**<sup>-</sup> neben der Oxogruppe daher mindestens zwei weitere Liganden erforderlich. Diese Situation spielt auf Oxidoberflächen keine Rolle: Dort muss jedes bindende Sauerstoffatom formal als einfach negativ geladen angesehen werden. Zum anderen bietet der Ligand eine Flexibilität, die auf einer Oberfläche so nicht vorhanden ist.

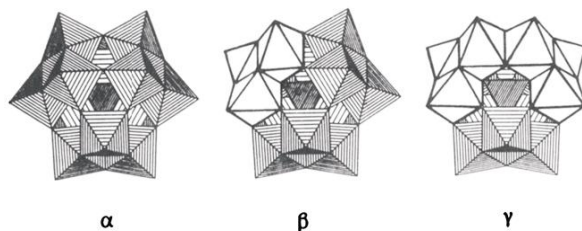
Die Zahl der Oxovanadium-Modellkomplexe mit „Kläui-Ligand“ ist auf wenige, sich tatsächlich voneinander unterscheidende Vertreter beschränkt, da eine Derivatisierung des Liganden **A**<sup>-</sup> nicht direkt an den bindenden Positionen erfolgt, sondern durch Variation der Reste *R* an den Phosphoraten, die keine direkte Wechselwirkung mit dem Vanadiumatom aufweisen.

Metallkomplexe mit anionischen Tripodliganden mögen zwar strukturelle Modelle für heterogene Metalloxidkatalysatoren darstellen, häufig mangelt es ihnen aber an katalytischer Aktivität. Für katalytische Anwendungen wären die zu durchlaufenden Zwischenstufen viel zu energiereich oder die intermediär gebildeten Tripodkomplexe zu stabil.<sup>[70]</sup>

Ziel der Synthese von Modellkomplexen ist es aber, an einem zugleich strukturellen wie funktionalen Modell Reaktionsverläufe untersuchen zu können, um Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen zu erhalten.

### 1.2.3 Polyoxometallate

Für die Nachahmung sowohl struktureller als auch funktionaler Eigenschaften von Oxidoberflächen haben sich Polyoxometallate, insbesondere Polyoxowolframate, bewährt (Schema 11).



Schema 11:  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Keggin-Strukturen.<sup>[72]</sup> Abdruck mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 1991 ACS.

Ein Beispiel für den  $\gamma$ -Typ ist das nicht vollständig geschlossene Polyoxowolframat **C** (Abbildung 2), welches als Ligand Platz für zwei weitere Metallatome bietet, welche durch vier Sauerstoffatome koordiniert werden können.<sup>[73]</sup>

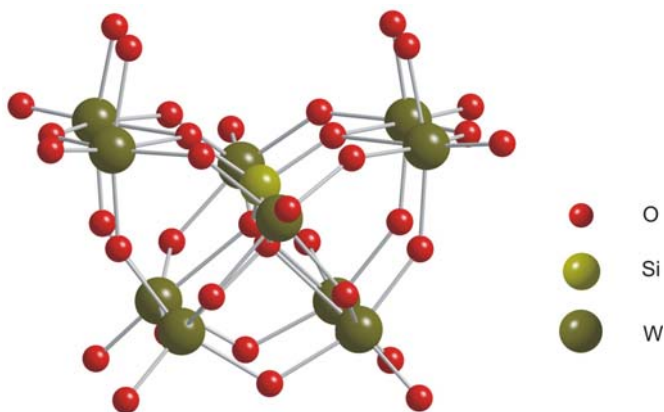


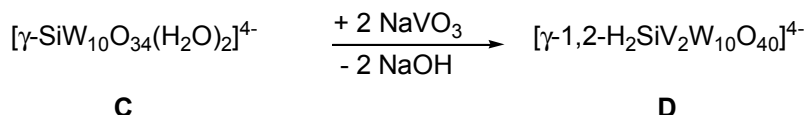
Abbildung 2: Darstellung der Molekülstruktur der anionischen Verbindung **C**  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ .<sup>[73]</sup>

Im Jahr 1991 wurde von der Arbeitsgruppe um HERVÉ<sup>[72]</sup> die Synthese eines partiell Vanadium-substituierten Wolframsilikates **D** (Schema 12) durch Umsetzung von Natriummetavanadat mit **C** in saurer Lösung (Schema 13) beschrieben.



Schema 12:  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  eignet sich zur Synthese des zweifach verbrückten Divanadiumkomplexes **D** ( $(\text{VO}_6) = 1, 2$ ).<sup>[72]</sup> Abdruck mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 1991 ACS.

In Verbindung **D** wird eine  $\text{VO}-(\mu_2\text{-OH})_2\text{-VO}$ -Einheit von vier Sauerstoffatomen des Liganden (Abbildung 2) koordiniert.<sup>[72]</sup> MIZUNI et al.<sup>[74]</sup> zeigten im Jahr 2005, dass sich **D** für die Katalyse der selektiven Epoxidierung von Alkenen mit Wasserstoffperoxid eignet.



Schema 13: Synthese der Bis( $\mu$ -hydroxo)-verbrückten Divanadiumverbindung **D**.

Ferner konnten sie durch Vergleich mit den Aktivitäten entsprechender Verbindungen mit einem Vanadiumzentrum bzw. drei Vanadiumzentren ( $[\alpha\text{-SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$  und  $[\alpha\text{-1,2,3-SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{7-}$ ), die nur sehr gering sind, nachweisen, dass weder die terminale  $\text{O}=\text{V}$ -, noch die  $\text{V}-\text{O}-\text{W}$ -Einheit für die katalytische Aktivität verantwortlich ist. Die unsubstituierte Verbindung  $[\gamma\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  zeigte ebenfalls keine Aktivität<sup>[74]</sup>, so dass die Reaktivität von **D** mit den verbrückenden OH-Gruppen im Zusammenhang gebracht wurde.

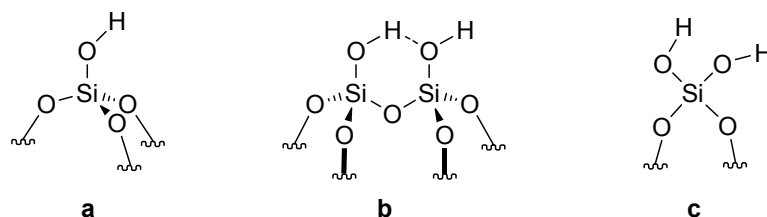
Polyoxometallate geben von Natur aus eine oktaedrische Koordinationsumgebung vor. Mit ihnen ist es möglich, einfach, zweifach und dreifach Vanadium-substituierte Verbindungen herzustellen. Für die Synthese von Komplexverbindungen mit tetraedrisch koordinierten Vanadiumatomen, wie sie auf Oxidoberflächen häufig auftreten, scheinen sie hingegen nicht geeignet. Unter Berücksichtigung des Metalloxid-Träger-Effektes ist von der Verwendung von Polyoxometallaten als Modellliganden für Oxidoberflächen daher abzusehen. Wolframoxid wird als Trägermaterial selten eingesetzt; nur für diesen speziellen Fall wären Polyoxowolframate ideale Liganden zur Modellierung einer Oxidoberfläche. Des Weiteren wird in der Literatur von Beispielen katalytisch aktiver Polyoxowolframate berichtet.<sup>[75]</sup> Eine Aktivität des modellierenden Liganden könnte zu

unerwünschten Effekten bei einer Untersuchung katalytischer Eigenschaften von komplexierten Oxovanadiumeinheiten führen.

### 1.2.4 Silsesquioxane

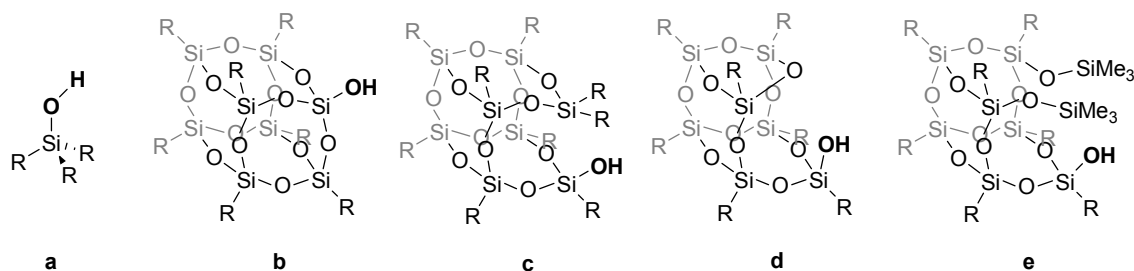
Ein weitere Ligandengruppe zur Modellierung von Oxidoberflächen sind die polyedrischen oligomeren Silsesquioxane (POSS). Ihre elektronischen Eigenschaften ähneln denen von  $\text{SiO}_2$ , so dass sie für die Modellierung der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  verwendet werden können.

Die Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  besteht üblicherweise aus Siloxanbrücken ( $\text{Si-O-Si}$ ) und Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ). In Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur bilden die Siloxanbrücken unterschiedlich große Ringe ( $n = 4, 6, 8, \dots$ ). Die Silanolgruppen können isoliert (a), vicinal (b) und in selteneren Fällen auch geminal ( $\text{Si}(\text{OH})_2$ , c) vorliegen (Schema 14).<sup>[66]</sup>



Schema 14: Auf der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  befinden sich isolierte (a), vicinale (b) und „geminale“ (c) Silanolgruppen.

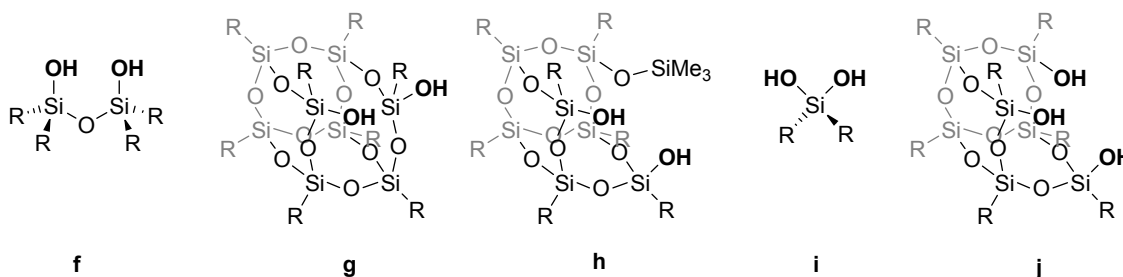
Die monodentate Natur herkömmlicher Siloxo-Liganden (Schema 15, gezeigt sind die Liganden in protonierter Form) erlaubt eine sehr große Mobilität in der Koordinationssphäre der Metalls. Dies steht im Gegensatz zu der vergleichsweise starren Anordnung einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche. Dagegen modellieren unvollständig kondensierte POSS mit zwei bzw. drei OH-Gruppen nach der Deprotonierung die Anordnung koordinierender Oxoliganden einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche relativ genau.



Schema 15: Verbindungen zur Modellierung isolierter Silanolgruppen (a-e).

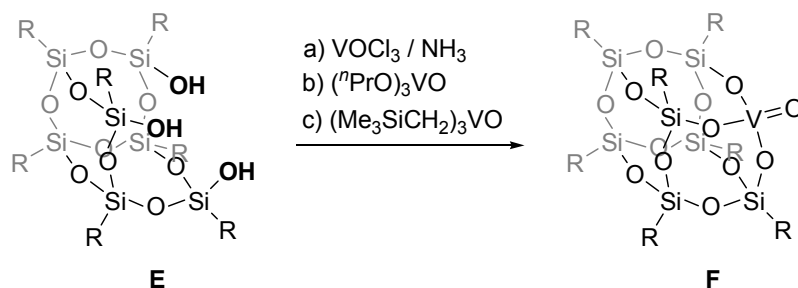


Aufgrund ihrer geometrischen und elektronischen Ähnlichkeit zu  $\text{SiO}_2$ -geträgerten Komplexen, stellen Übergangsmetallkomplexfragmente mit unvollständig kondensierten POSS (Schema 16g, h, j) hervorragende Modellsysteme für heterogene  $\text{SiO}_2$ -geträgerte Katalysatoren dar.<sup>[76]</sup>



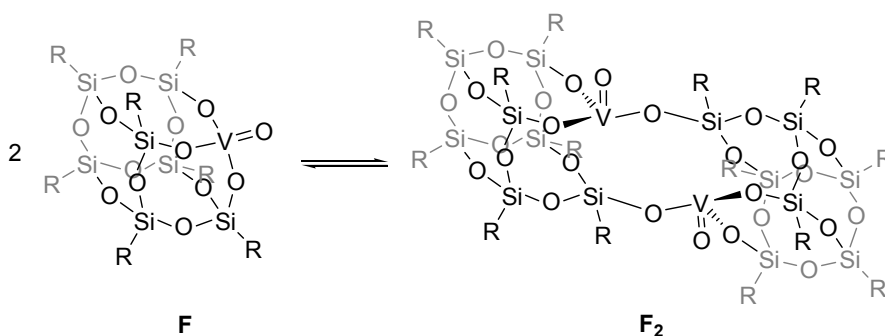
Schema 16: Molekülverbindungen zur Modellierung von vicinalen (f-g) und geminalen (i) Silanolgruppen, sowie drei Silanolfunktionen (j).

1991 berichteten FEHER et al.<sup>[77]</sup> über die Synthese des Oxovanadiumsilsesquioxans **F** (Schema 17). Sie konnten zeigen, dass sich **F** sowohl ausgehend von  $\text{VOCl}_3$  in Gegenwart von Ammoniak als auch ausgehend von Tri(*n*-propanolato)-oxovanadium(V) oder Tris(trimethylsilylmethyl)-oxovanadium(V) durch Umsetzung mit **E** herstellen lässt. Weiterhin wurde herausgefunden, dass **F** im Gleichgewicht mit seiner dimeren Form **F**<sub>2</sub> vorliegt (Schema 18), wobei die Bildung des Dimers enthalpisch begünstigt ist. Erst unterhalb einer Konzentration von 10 mM und bei Temperaturen oberhalb von 25 °C überwiegt die monomere Form **F**.<sup>[77]</sup>



Schema 17: Synthesewege für das Oxovanadiumsilsesquioxan **F**.

Die Eignung von **F** als Katalysator für die Photooxidation von Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan und Benzol mit Disauerstoff zu Cyclohexanol/Cylohexanon und Phenol konnte von MITSUDO et al. nachgewiesen werden.<sup>[78]</sup>



Schema 18: Gleichgewicht zwischen Monomer **F** und Dimer **F<sub>2</sub>**.

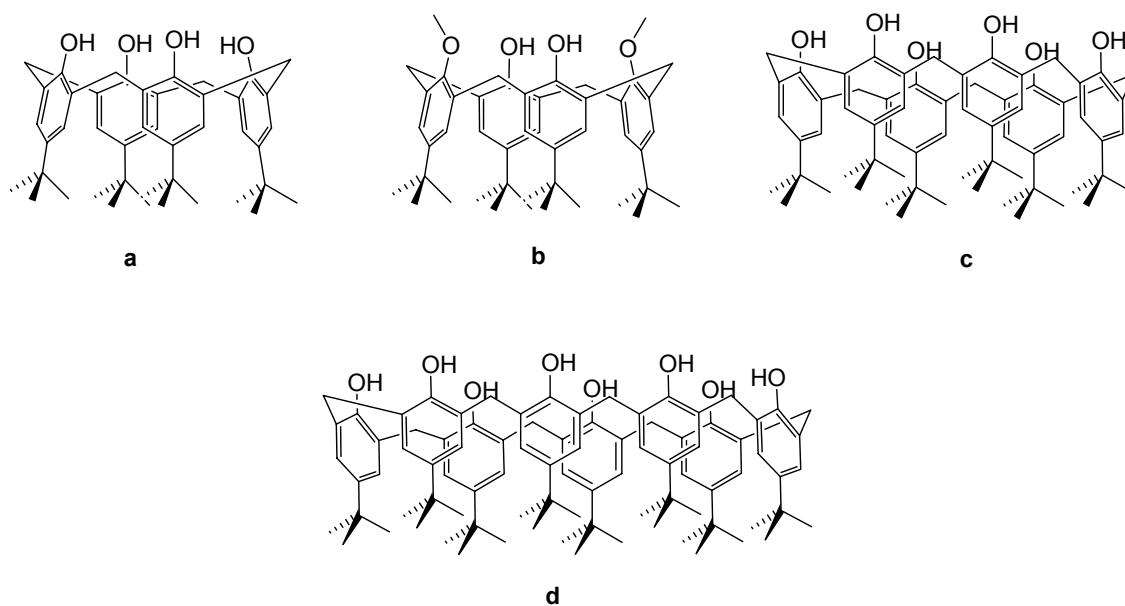
Die Besonderheit der Silsesquioxane liegt in der realitätsnahen Modellierung einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Ein Nachteil der Silsesquioxane ist, dass viele Vertreter nur in geringen Mengen zu erhalten sind und sich ihre Synthese häufig langwierig gestaltet.

### 1.2.5 Calixarene

Bei Calixarenen handelt es sich um einen speziellen Vertreter von Aryloxidliganden. Sie können in protonierter und deprotonierter Form (z. B. als Lithiumsalz) eingesetzt werden. Je nach Wahl der Ringgröße liegen vier (Schema 19a), sechs (Schema 19c) oder acht (Schema 19d) phenolische Oxogruppen vor. Calixarene unterschiedlicher Größe können zur Synthese von mono-, di- und oligonuklearen Komplexen eingesetzt werden. Eine weitere Variationsmöglichkeit besteht in der (partiellen) Alkylierung einer, zweier oder aller OH-Gruppen (Schema 19b, zweifache Methylierung), wodurch die Zähligkeit des Liganden eingestellt werden kann.

Aufgrund ihres Aufbaus besitzen sie eine gewisse Flexibilität. Beispielsweise bewirkt ein Hinein- und Herausschwenken der Arylringe aus dem Kelch eine Variation des Volumens der „Bindungstasche“. Anders als vier separate Alkoxidligenanden geben sie aber eine relativ planare Anordnung der phenolischen Oxogruppen vor, die der einer Oxidoberfläche sehr ähnlich ist. Durch Variation der *para*-ständigen Substituenten lässt sich ihre Löslichkeit den Erfordernissen anpassen.

Calixarene bieten den Vorteil in ausreichend großer Menge zugänglich zusein. Durch Variation der Ringgröße und des Grades der Alkylierung können sie als Liganden mit unterschiedlicher Zähligkeit eingesetzt werden. Die in *para*-Position befindlichen *tert*-Butylgruppen können als NMR-spektroskopische Sonde dienen.



Schema 19: *p*-tert-Butylcalix[n]arene mit unterschiedlichen Ringgrößen (a,b:  $n=4$ ; c:  $n=6$ ; d:  $n=8$ ) zur Modellierung von Oxidoberflächen.

### 1.3 Aufgabenstellung

Alkane und Methanol können mit Hilfe der Oxidativen Dehydrierung an geträgerten Vanadiumoxidkatalysatoren zu wertvollen Produkten (Olefine, Formaldehyd) umgesetzt werden. Heterogene Katalysatoren sind für die chemische und pharmazeutische Industrie von Bedeutung, da für die Synthese von 80 % aller hergestellten Produkte wenigstens eine katalysierte Reaktion erforderlich ist. Verglichen mit homogenen Katalysatoren bieten heterogene Katalysatoren einige Vorteile, wie die leichtere Abtrennung des Produktes und die höhere Stabilität des Katalysators gerade bei höheren Temperaturen. Die eindeutige Identifizierung der Beschaffenheit ihrer Oberfläche und ihrer aktiven Zentren bereitet jedoch Probleme. Sollten die aktiven Zentren bekannt sein, fällt die Beantwortung mechanistischer Fragestellungen für heterogene Katalysatoren deutlich schwerer als für homogene Katalysatoren. Durch die Synthese von Modellkomplexen werden Untersuchungen in Lösung ermöglicht. Daraus gewonnene mechanistische Vorstellungen können dann auf heterogene Katalysatoren übertragen werden und so zu ihrer Verbesserung beitragen. Andererseits können derartige Modelle auch geeignete homogene Katalysatoren darstellen. Zur Nachahmung von Oxidoberflächen mit Molekülmodellen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Während Alkoxidverbindungen eine zu hohe geometrische Flexibilität aufweisen, führt die Verwendung des „Kläui-Liganden“ zwar zu geeigneten strukturellen Modellsystemen, die sich aufgrund ihrer elektronischen

Struktur jedoch weniger zur Modellierung von Oxidoberflächen eignen. Darüber hinaus können durch Verwendung von Polyoxowolframat, Silsesquioxan und Calixarenen als Liganden Oxidoberflächen von Katalysatoren nachgeahmt werden. Aufgrund der guten Verfügbarkeit, unterschiedlichen zur Verfügung stehenden Ringgrößen und durch Alkylierung einstellbaren Zähligkeiten der Calixarene, soll in dieser Arbeit auf Oxovanadiumcalixarenkomplexe fokussiert werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, auf *p*-*tert*-Butylcalix[4]- und -[8]arenliganden basierende, neuartige Oxovanadiumkomplexe herzustellen. Durch die Synthese von mono- und dinuklearen Verbindungen sollte zum einen ein struktureller und andererseits – im Zuge der Untersuchung von Oxidationskatalysen – auch ein funktionaler Vergleich zwischen den unterschiedlichen Zielverbindungen angestellt werden.

Die Untersuchungen sollten auf *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren ausgedehnt werden, das ebenfalls zur Synthese von Oxovanadiumkomplexen eingesetzt werden sollte; auch deren Reaktionsverhalten sollte geprüft werden.

Auf der Grundlage der Ergebnisse aus den durchzuführenden Oxidationsreaktionen sollte ein Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und strukturellen Eigenschaften hergestellt und insbesondere der Einfluss der Zahl der vorhandenen Vanadiumzentren ermittelt werden. Es sollte zudem versucht werden, Hinweise auf die Natur der katalytisch aktiven Funktionalitäten in den Molekülen zu finden.

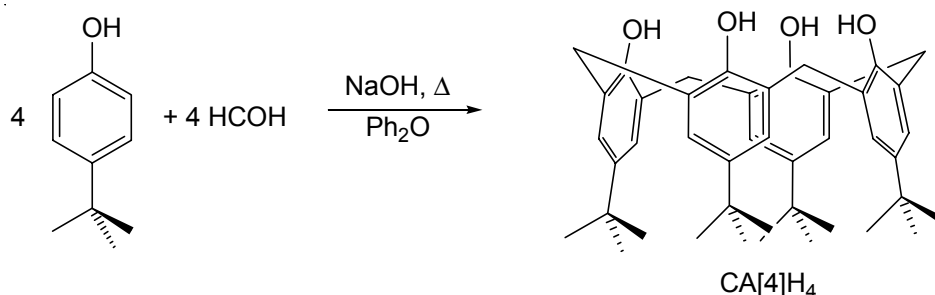
An ausgewählten Beispielen sollten ferner die Reaktionsmechanismen untersucht und in diesem Zusammenhang reaktive Reaktionsintermediate isoliert werden. Auch hier galt es, wenn möglich, Unterschiede im Reaktionsverhalten mono- und dinuklearer Verbindungen aufzuzeigen.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Metallcalixarenkomplexe

#### 2.1.1 Geschichte der Calixarene

Die Geschichte der Calixarene geht zurück bis in das Jahr 1872, als ADOLPH VON BAEYER über Reaktionen zwischen Phenolen und Aldehyden berichtete.<sup>[79-81]</sup> Die Mehrzahl der Produkte dieser Reaktionen konnte damals nicht identifiziert werden und erst 70 Jahre später wurde von den österreichischen Chemikern ZINKE und ZIEGLER dem Produkt der baseneingeleiteten Kondensation von *para*-substituierten Phenolen mit Formaldehyd eine cyclische, tetramere Struktur zugeordnet (Schema 20).<sup>[82, 83]</sup>

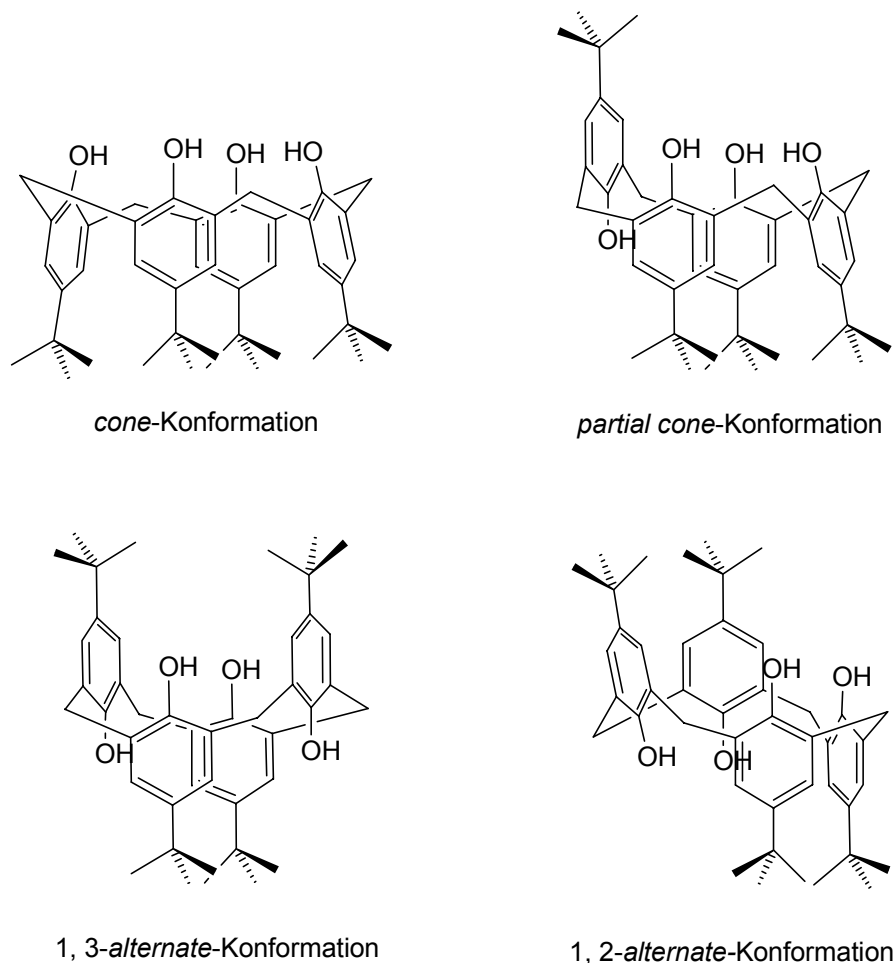


Schema 20: Synthese von *p*-tert-Butylcalix[4]aren.

Verbindungen dieses Typs wurden von C. D. GUTSCHE 1978 als Calixarene bezeichnet. Ausschlaggebend für die Wahl dieser Bezeichnung (griech. calyx, Kelch) war vor allem die üblicherweise kelchförmige Gestalt des Tetramers.<sup>[84]</sup> Die von GUTSCHE vorgeschlagene Nomenklatur sieht die Bezeichnung *p*-R-calix[n]aren vor, wobei die Zahl in eckigen Klammern die Anzahl der Bausteine des Oligomers und *R* den in *para*-Position zur Hydroxylgruppe befindlichen Substituenten des Arens bezeichnet, welcher aufgrund seiner dirigierenden Eigenschaften für die Kondensationsreaktion benötigt wird. Die Untersuchungen von GUTSCHE und Mitarbeitern während der 70er Jahre führten zu einer Synthesemethode, welche einen leichten Zugang zu größeren Mengen reiner *p*-tert-Butylcalixarene ermöglicht.<sup>[85-87]</sup> *p*-R-calix[4]arene können vier, sich durch unterschiedlich orientierte Phenoxyeinheiten unterscheidende, Konformationen einnehmen (Schema 21); üblicherweise liegen sie in der *cone*-Konformation vor (*engl.* cone, ko-

nisch, kegelförmig). *p*-R-calix[4]arene verfügen über einen Hohlraum, in den sie kleinere Moleküle aufnehmen und so Wirt-Gast-Verbindungen bilden können.

Bei den Calix[4]- und -[5]arenen ist die *cone*-Konformation in Lösung und im Feststoff aufgrund von starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den phenolischen Hydroxylgruppen fixiert.<sup>[88, 89]</sup> Ihre sechs- und achtgliedrigen Analoga sind in Lösung deutlich flexibler, und der teilweise fehlende Hohlraum hat eine verminderte Fähigkeit zur Aufnahme von kleinen Molekülen oder Kationen zur Folge.<sup>[90]</sup>



Schema 21: Konformationen des *p*-tert-Butylcalix[4]aren.

## 2.1.2 Verwendung der Calixarene

Calixarene finden eine äußerst vielseitige Verwendung.<sup>[91, 92]</sup> Häufig werden sie mit Cyclodextrinen verglichen, welche in der Lage sind, Metallsalze und organische Substrate in ihrem Hohlraum aufzunehmen. Die Löslichkeit der Calixarene lässt sich durch Derivatisierung in *para*-Position und an den Hydroxylgruppen beeinflussen. Sie können als Ionen-Carrier in organischen Membranen<sup>[93]</sup> und ebenso gut als Enzymmimetika<sup>[94]</sup>

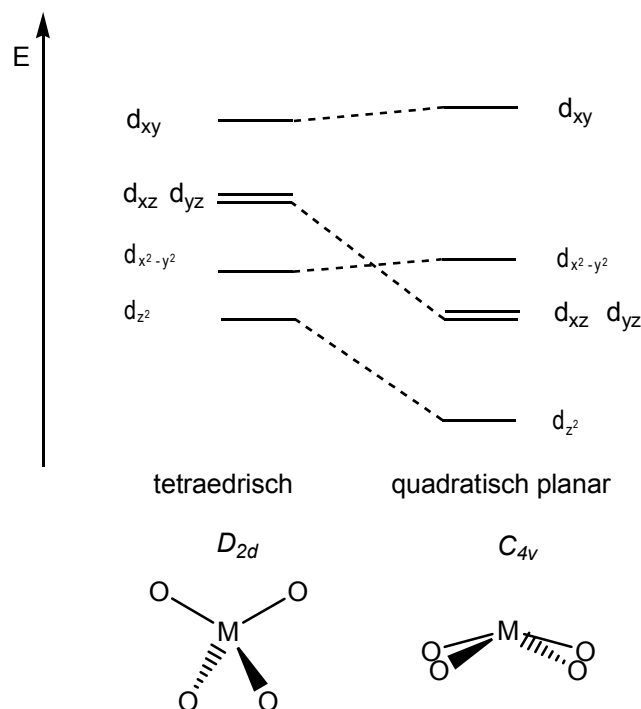
wirken. Weiterhin finden sie Verwendung für die Herstellung von supramolekularen Strukturen<sup>[95]</sup>, von elektrochemischen Schaltern und Sensoren<sup>[96-102]</sup> sowie von Flüssigkristallen<sup>[103]</sup>. Darüber hinaus werden sie für die molekulare Erkennung<sup>[104-107]</sup> und als molekulare Filter<sup>[103]</sup> eingesetzt. Geeignet sind die Calixarene auch als Liganden für Übergangsmetalle und Hauptgruppenelemente, was sich in ihrer zunehmenden Verwendung als solche während der zurückliegenden 20 Jahren zeigt.

### 2.1.3 Calixarene als Liganden

#### Modelle für Oxidoberflächen

Calixarene bieten eine Plattform für die Anbindung von mono- und oligonuklearen Einheiten. Sie können sowohl als neutrale wie auch als anionische Liganden dienen. Die Phenolatgruppen sind harte Donorliganden, weshalb harte Metallionen wie die der frühen Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen bevorzugt werden, es sind aber auch Komplexe der Gruppen 7<sup>[108]</sup> und 8<sup>[109-112]</sup> bekannt. Die Sauerstoffatome sind flexible  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren, die sich entsprechend der elektronischen Konfiguration des Metallatoms und der übrigen Liganden anpassen (siehe Kapitel 1.2.1).

Während Calix[6]arene oder größere Calix[n]arene aufgrund ihrer flexiblen Konformation das Metallion vollständig einschließen und so stabile Komplexe bilden können, besitzen Calix[4]arene eine vergleichsweise starre Konformation und können grundsätzlich als ein makrozyklischer, tetradentater Ligand wirken. Für ein vollständig protoniertes Calix[4]aren ist die *cone*-Konformation die stabilste; dies ist auch für Metallacalix[4]arene, bei denen die vier Phenolat-Sauerstoffatome an *ein* Metallatom gebunden sind, der Fall, wie durch die Bestimmung zahlreicher Molekülstrukturen für den einkristallinen Zustand bestätigt wird.<sup>[111-115]</sup> Auch wenn das Metall letztlich durch methylenverbrückte Phenolatanionen koordiniert wird, zeigen derartige Verbindungen im Vergleich mit Metallkomplexen, die vier unabhängige monodentate Phenolatliganden enthalten, eine ungewöhnliche Koordination und Reaktivität. Diese sind hauptsächlich auf die geometrischen Einschränkungen des Calixarenliganden zurückzuführen, welcher dem Metallatom eine annähernd planare Oberfläche aus Aryloxidliganden bietet. Metallacalix[4]arene können daher als molekulare Modelle für Metalloxid-Oberflächen angesehen werden.



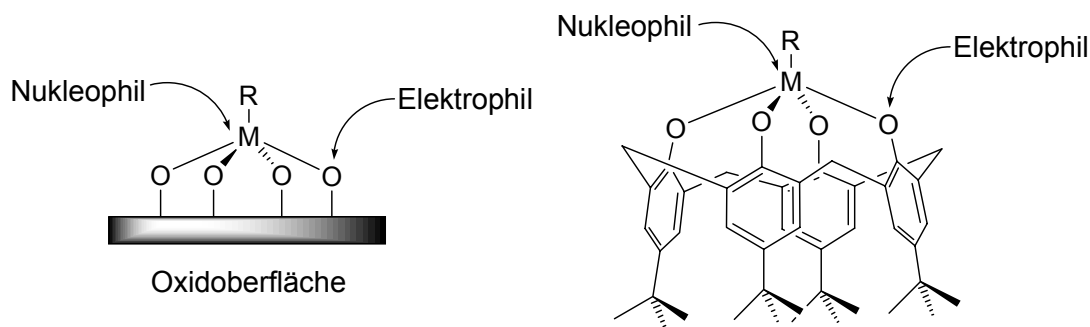
Schema 22: Vergleich der fünf energetisch tiefliegendsten, unbesetzten Metallatomorbitale eines Tetraphenolates in tetraedrischer Koordinationsumgebung (links) und eines Calixarenkomplexes mit annähernd planarer Koordinationsumgebung (rechts).<sup>[116]</sup>

Am Beispiel der Tetraphenolatkomplexe von  $Ti-d^0$  und von  $Mo-d^2$  wird der Einfluss der geometrischen Anordnung auf das Reaktionsverhalten verdeutlicht.<sup>[116]</sup> In einem Komplex mit verzerrt tetraedrischer Geometrie weisen die fünf energetisch tiefliegendsten, unbesetzten Metallatomorbitale ein drei-über-zwei Muster auf. Die Energien der Grenzorbitale eines Metalltetraphenolates in einer annähernd planaren Struktur, wie sie für Calixarene typisch ist, zeigen das eins-über-vier-Muster eines quadratisch planaren Komplexes mit energetisch hochliegendem  $d_{xy}$ -Orbital (Schema 22). Der größte Effekt beim Übergang vom Tetraeder zur quadratischen planaren Anordnung besteht also in der Absenkung der Energien dreier Orbitale ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), wodurch die Elektrophilie dieser Spezies erhöht wird. Ein calixarenegebundenes Metallatom kann daher besonders gut Bindungen zu  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren ausbilden, und der Calixarenligand bewirkt eine Stabilisierung von M–C-, M–N- und M–O-Mehrfachbindungen.

Trotz ihres einfachen Bauprinzips besitzen mononukleare Calixarenkomplexe Eigenschaften, die zur Simulation eines auf einer Metalloxidoberfläche komplexierten Metallions zentral sind: Neben der bereits erwähnten quasi-planaren Anordnung der Arenoxidliganden liegt außerdem eine bifunktionale Struktur vor (Schema 23); das heißt Metallacalix[4]arene besitzen zwei Reaktionszentren: Sie verhalten sich einerseits

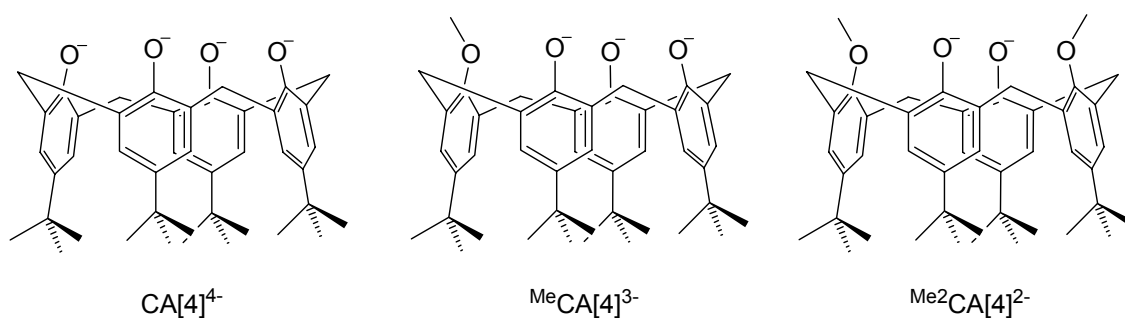


lewisauer (Metallion) und andererseits lewisbasisch (Oxoliganden). Die axiale Koordinationsstelle, die sich innerhalb des Kelches befindet, wird sehr selten genutzt und ist kaum zugänglich – ebenso, wie es auch auf Metalloxidoberflächen der Fall ist. Die Koordinationsstellen des Metallzentrums, welche nicht vom Calixaren besetzt werden, sind für Substrate zugänglich.



Schema 23: Bifunktionalität einer Metalloxidoberfläche und eines Metallcalix[4]arens.

Die Ladung des Calixarens kann durch den Grad der Alkylierung der phenolischen Sauerstoffatome festgelegt werden (Schema 24), in manchen Fällen kann dadurch auch die sterische Abschirmung des Metallzentrums oder eine Änderung der Zähligkeit des Liganden erreicht werden. Auch wenn die entsprechende Bindungsenergie nur gering ist, kann oft eine koordinative Wechselwirkung zwischen den alkylierten phenolischen Sauerstoffatomen und dem Metallzentrum beobachtet werden.

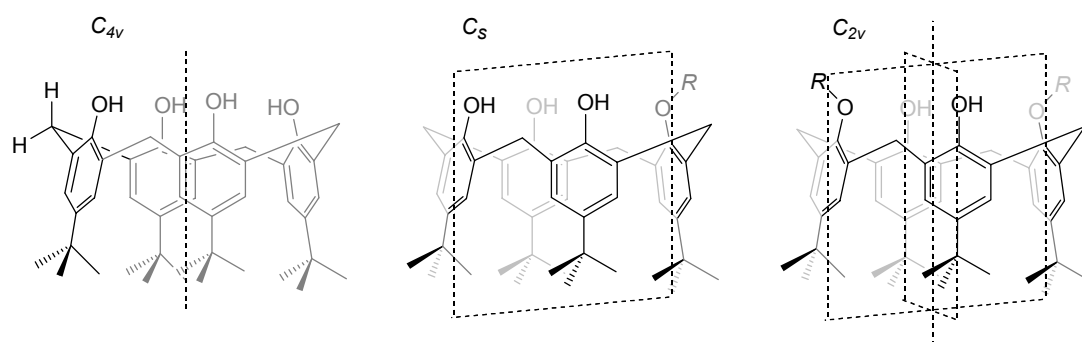


Schema 24: Tetradentates vierfach negativ geladenes Calix[4]aren; einfach methyliertes dreifach negativ geladenes Calix[4]aren; zweifach methyliertes zweifach negativ geladenes Calix[4]aren.

Des Weiteren sollte erwähnt werden, dass die Protonen der verbrückenden Methylengruppen und die *tert*-Butylprotonen als spektroskopische Sonden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gut geeignet sind, um Symmetrien und Konformationsänderungen von Calix[4]arenliganden anzuzeigen.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens

*p*-*tert*-Butylcalix[4]aren besitzt in der *cone*-Konformation eine vierzählige Drehachse, die durch die Mitte des Kelchs verläuft (Schema 25). Aus diesem Grund zeigen die Signale aller Untereinheiten jeweils nur ein Signal für die unterschiedlichen Protonen: Für die OH- und Arylprotonen sowie für die Protonen der *tert*-Butylgruppen wird je ein Singulettssignal beobachtet. Die beiden Protonen der Methyleneinheit unterscheiden sich voneinander; eines zeigt in Richtung der Phenolgruppen (*endo*-) und das andere in Richtung der *tert*-Butylgruppen (*exo*-). Demzufolge besitzt jedes im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Signal, und zwar, da sie miteinander koppeln, in Form eines Dubletts.



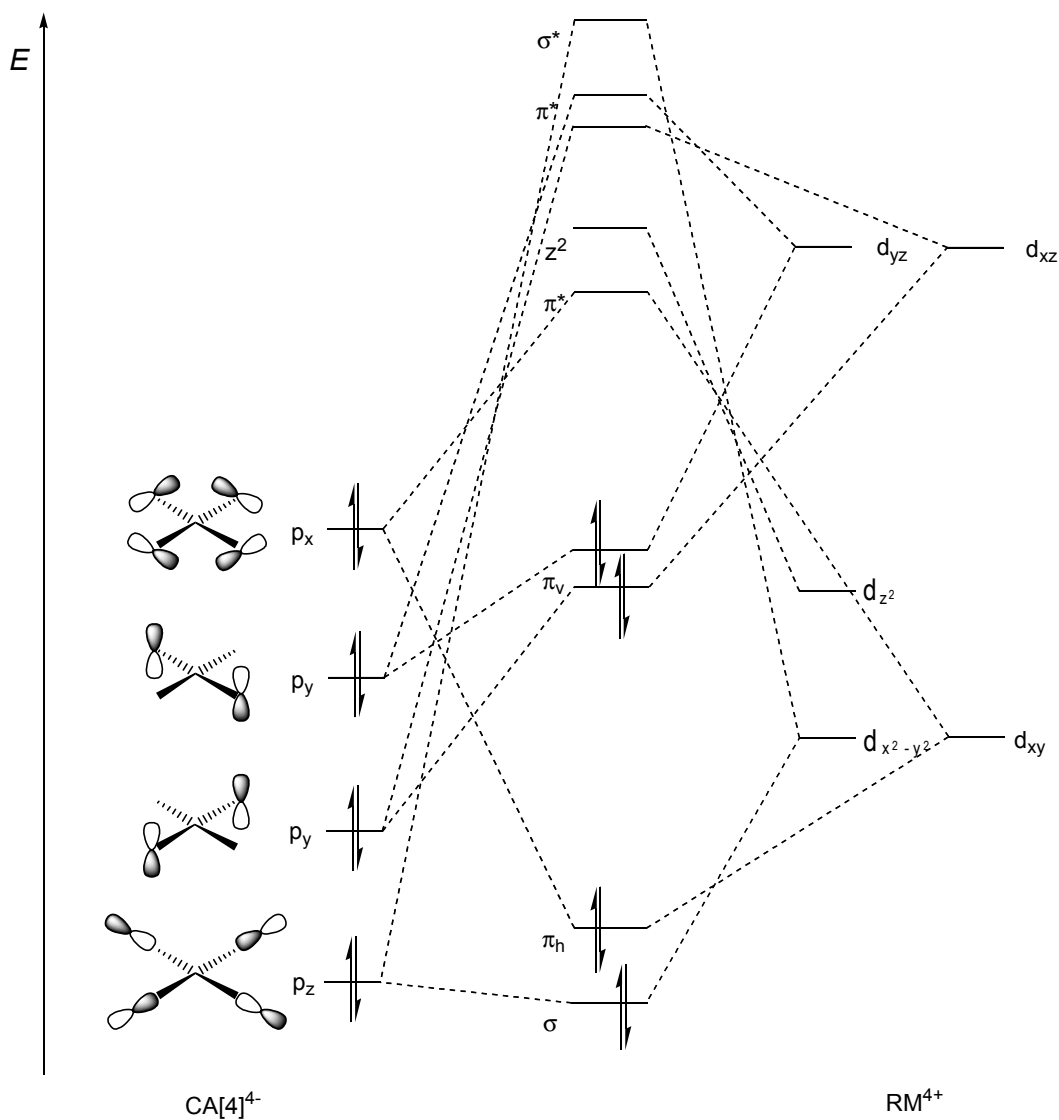
Schema 25: *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren mit  $C_{4v}$ -Symmetrie (links), einfach substituiertes *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren mit  $C_s$ -Symmetrie (mitte) und zweifach substituiertes *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren mit  $C_{2v}$ -Symmetrie (rechts).

Befindet sich an einer der Phenoleinheiten ein Substituent (z. B. eine Methylgruppe), so verläuft durch diese, die Mitte des Kelchs und die gegenüberliegende Phenoleinheit eine Spiegelebene. Das hat zur Folge, dass für die OH-Funktionen zwei Singulettssignale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 beobachtet werden. Die Arylprotonen zeigen nun vier Signale gleicher Intensität, zwei in Form eines Singuletts – für die Protonen der Arylringe, durch die die Spiegelebene verläuft – und zwei als Dubletts. Für die *tert*-Butylgruppen können drei Singulettssignale im Verhältnis 1:1:2 beobachtet werden. Ferner enthält das Molekül zwei verschiedene Methylengruppen, für die jeweils zwei Dublettssignale, also insgesamt vier, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen.

Wurden zwei OH-Funktionen von zwei nicht benachbarten Phenoleinheiten substituiert, besitzt das Calixaren eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Durch die Mitte des Kelchs verläuft eine zweizählige Drehachse und durch jeweils zwei gegenüberliegende Phenoleinheiten eine Spiegelebene. Die beiden OH-Funktionen besitzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Singulettssignal. Das Molekül enthält zwei voneinander verschiedene Arylringe und auch zwei

unterschiedliche *tert*-Butylgruppen. Entsprechend können sowohl für die Arylprotonen, als auch für die Protonen der *tert*-Butylgruppen zwei Singulettssignale im Verhältnis 1:1 beobachtet werden. Da die vier Methylengruppen äquivalent sind, können für die Protonen der Methylenheiten zwei Dublettsignale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden.

### Bindungssituation in Metallacalix[4]arenen

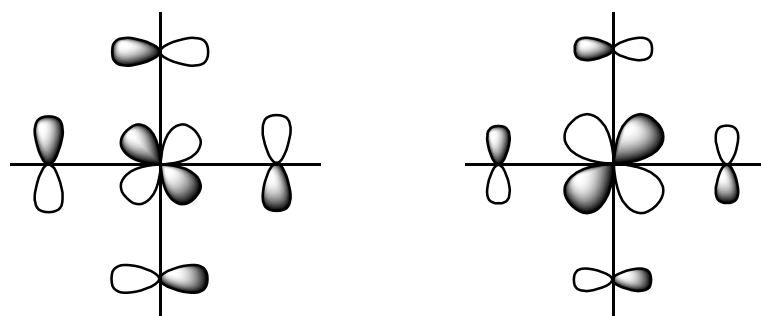


Schema 26: Molekülorbitalschema eines Metallacalix[4]arenkomplexes – die Berechnungen wurden am Beispiel des Calix[4]arenpentamethylcyclopentadienyltantal  $[\text{CA}[4]\text{TaCp}^*]$  durchgeführt.<sup>[117]</sup>

Die vier nahezu planar angeordneten Sauerstoff-Donoratome beeinflussen die Orientierung und die relativen Energien der am Metallzentrum verfügbaren Grenzorbitale in

charakteristischer Weise (Schema 26). Die vier energetisch tieflegendsten Calix[4]-aren-basierten Orbitale, liegen auf zwei orthogonal zueinander ausgerichteten Ebenen.

Für die Diskussion wurden von LIPPARD et al.<sup>[117]</sup> die Cp\*-Ta-Wechselwirkungen vernachlässigt. Die  $p_z$ -Orbitale der Sauerstoffatome des Calixarenfragmentes überlappen gut mit dem Metall  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und bilden ein  $\sigma$ -bindendes Orbital und ein  $\sigma^*$ -antibindendes Orbital. Nur ersteres ist gefüllt und führt zu einer starken bindenden Wechselwirkung.  $\pi$ -Bindungen zwischen den Arenoxid-Sauerstoffatomen und dem Metallzentrum sind in zweierlei Weise denkbar: Unter Verwendung von vertikalen ( $p_v$ ) und horizontalen ( $p_h$ ) p-Orbital-Sätzen des Calixarenliganden, die den  $p_y$ - und  $p_x$ -Orbitalen der Arenoxid-Sauerstoffatome zugeordnet werden können. Während die Interaktion zwischen den  $p_y$ -Orbitalen des Calixarens mit den  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen des Metalls gering ausfällt, führt die Kombination der  $p_x$ -Orbitale mit dem  $d_{xy}$ -Orbital zur Ausbildung von starken  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Phenoxid-Sauerstoffatomen und Metallzentrum. Es resultieren ein gefülltes  $\pi$ - und ein nicht besetztes  $\pi^*$ -Orbital (Schema 27).



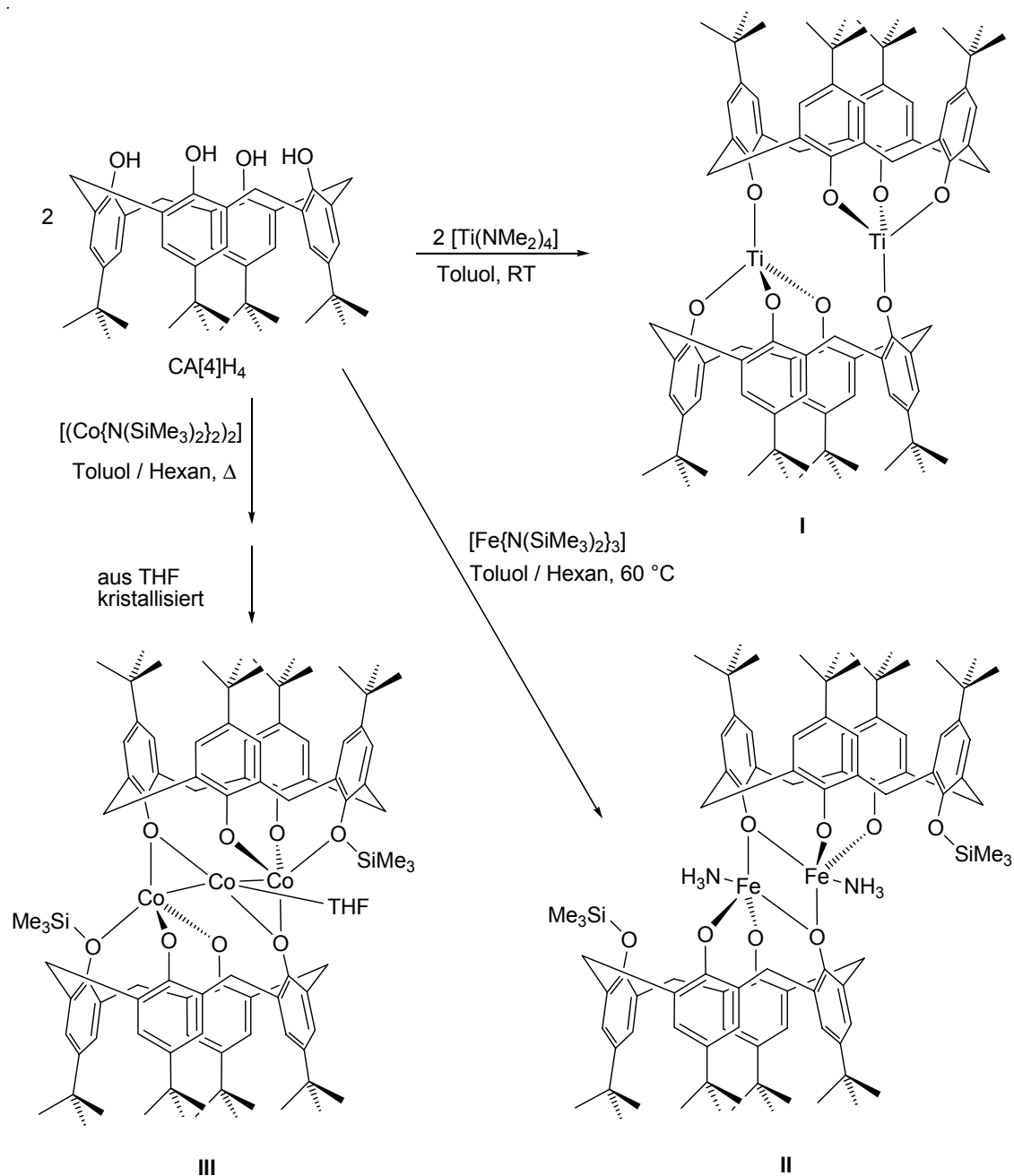
Schema 27: Die Kombination des  $d_{xy}$ -Orbitals des Metalls mit den  $p_h$ -Orbitalen des Calixarens führt zu einer starken bindenden Wechselwirkung zwischen Metall und phenolischen Sauerstoffatomen. Gezeigt werden das gefüllte  $\pi$ -Orbital (links) und das nicht besetzte  $\pi^*$ -Orbital (rechts).<sup>[117]</sup>

Das HOMO des Komplexes ist überwiegend Liganden-basiert, während das LUMO vorwiegend  $d_{xy}$ -Charakter besitzt. Das nächst-höhere unbesetzte (LUMO + 1) Molekülorbital zeigt  $d_{z^2}$ -Charakter.<sup>[117]</sup>

### 2.1.4 Übergangsmetallkomplexe mit Calixarenen als Liganden - Synthesestrategien

#### Metallamide

Übergangsmetallkomplexe deprotonierter Calixarene sind seit 1985 bekannt. POWER beschrieb die Synthese der ersten Übergangsmetallcalixarenkomplexe (Schema 28) des Titans, Eisens und Cobalts, ausgehend von *p-tert*-Butylcalix[4]aren (CA[4]H<sub>4</sub>) und den entsprechenden Übergangsmetallamidokomplexen [Ti(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], [Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] und [Co{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>[109]</sup>



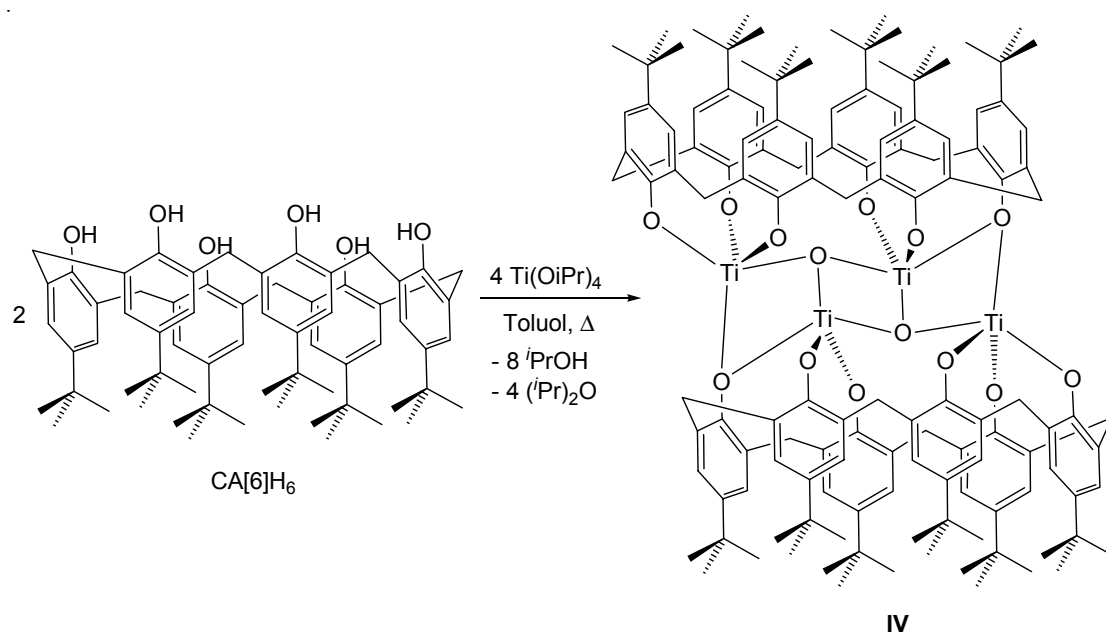
Schema 28: Synthese der ersten Metallcalix[4]arenkomplexe durch Power.<sup>[109]</sup>

Während die Bildung der Verbindung  $[\text{CA[4]Ti}]_2$  (**I**) als Deprotonierung der Hydroxylgruppen und anschließende Eliminierung von  $\text{Me}_2\text{NH}$  verstanden werden kann, erscheinen die Reaktionspfade, nach denen  $[\text{Me}_3\text{SiCA[4]Fe(NH}_3\text{)}]_2$  (**II**) und  $[(\text{Me}_3\text{SiCA[4]})_2\text{Co}_3(\text{THF})]$  (**III**) gebildet werden, komplizierter. Diese beiden Reaktionen beinhalten eine  $\text{SiMe}_3$ -Verschiebung vom Stickstoff zum Sauerstoff und die Bildung von  $\text{NH}_3$ , welches im Falle von **II** an die Eisenatome koordiniert.

Die Zahl der Übergangsmetallkomplexe mit Calixarenliganden ist bis heute stetig gewachsen. Besonders intensiv untersucht wurden Verbindungen mit Elementen der Gruppen 4, 5, und 6, aber auch des Eisens und Zinks. Inzwischen sind auch Beispiele von Komplexen mit Elementen der Gruppen 13<sup>[118-120]</sup> und 14<sup>[121]</sup> bekannt. Es lassen sich vier allgemeine Synthesemöglichkeiten unterscheiden; Übergangsmetallcalixarenkomplexe lassen sich außer aus den Amiden<sup>[110, 122-126]</sup> auch aus den Alkoxiden, Metallalkylen und Metallhalogeniden bzw. -oxohalogeniden herstellen, für jede dieser Möglichkeiten sollen im Folgenden ein bis zwei Beispiele gezeigt werden.

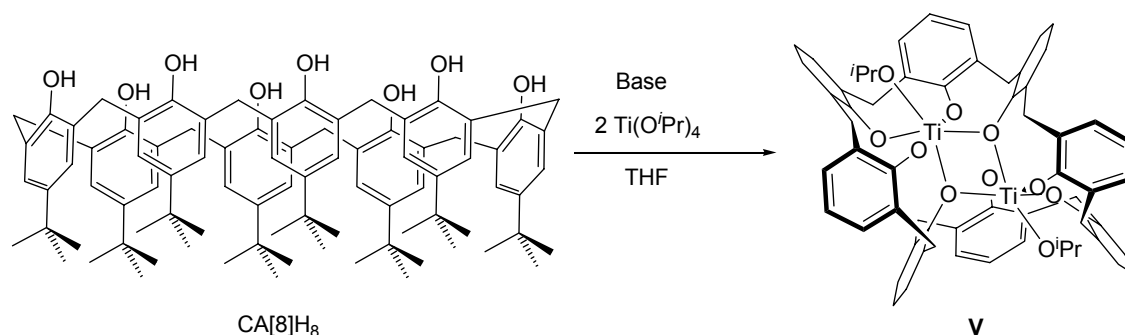
### Metallalkoxide

Eine der Möglichkeiten, Übergangsmetallcalixarenkomplexe herzustellen, besteht in der Umsetzung des Calixarens mit dem entsprechenden Alkoxid.<sup>[121, 127-134]</sup> Durch Umsetzung von *p*-tert-Butylcalix[6]aren (CA[6]H<sub>6</sub>) mit [Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>4</sub>] in siedendem Toluol konnte UNGARO<sup>[128]</sup> 1987 eine Verbindung erhalten, in der vier Titanatome zwischen zwei in der *cone*-Konformation vorliegenden *p*-tert-Butylcalix[6]arenliganden angeordnet und zusätzlich durch zwei dreifach verbrückende Sauerstoffatome miteinander verbunden sind (Schema 29). In Verbindung [CA[6]Ti<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**IV**) wird jedes Titanatom durch fünf Sauerstoffatome in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Zur Herkunft der beiden  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatome wurden keine Angaben gemacht. Die Abwesenheit von H<sub>2</sub>O vorausgesetzt kann daher nur vermutet werden, dass sie in einer intermolekularen Kondensationsreaktion aus zwei <sup>*i*</sup>PrO–Ti-Einheiten unter Abspaltung von Diisopropylether gebildet wurden.



Schema 29: Synthese eines tetranuklearen Titankomplexes mit zwei *p*-tert-Butylcalix[6]arenliganden aus Tetrakis(isopropanolato)titan.

Von einem weiteren Beispiel wurde 1989 von PEDERSEN<sup>[121, 127]</sup> berichtet. Der erste auf einem *p*-tert-Butylcalix[8]aren (CA[8]H<sub>8</sub>) basierende Übergangsmetallkomplex wurde durch Behandlung von CA[8]H<sub>8</sub> mit einem Äquivalent (*R*)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamin als Base und anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>4</sub> erhalten (Schema 30). In dem monoanionischen Komplex [CA[8]Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)] (V) ist eine der Phenolatgruppen protoniert. Zwar ließ sich die Position des Protons röntgenographisch nicht ermitteln, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jedoch war ein Signal mit starker Tieffeldverschiebung zu erkennen (zwischen 15 und 17 ppm), das der ArOH-Funktionalität zugeordnet werden konnte.

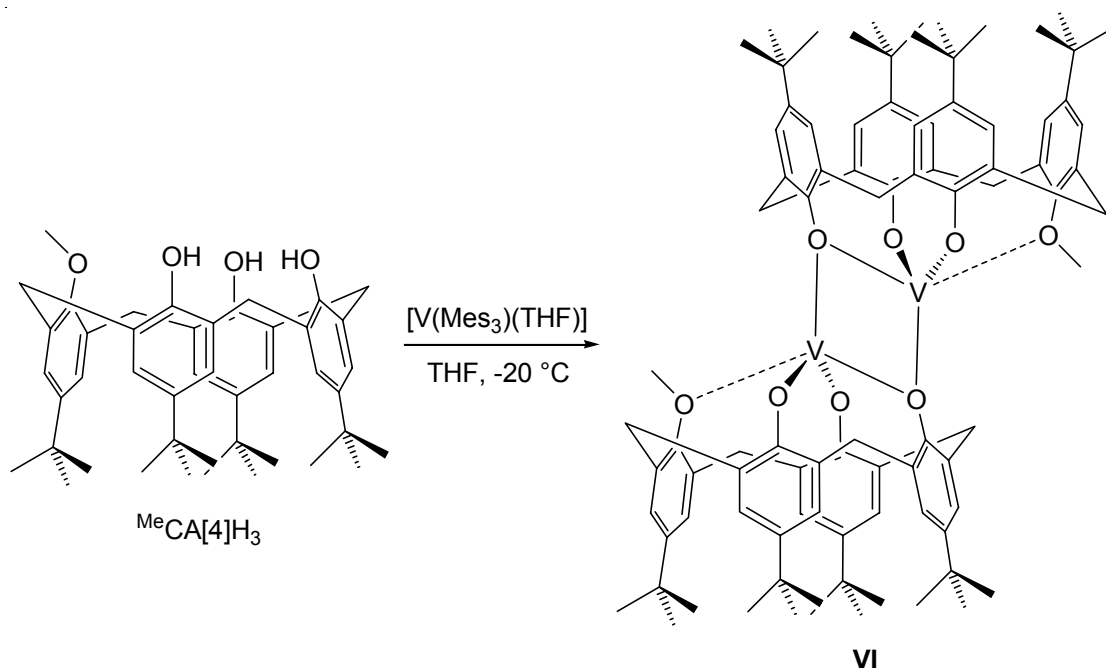


Schema 30: Synthese eines dinuklearen Titankomplexes mit *p*-tert-Butylcalix[8]arenliganden aus Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>4</sub>. Auf die Darstellung der *p*-tert-Butylgruppen wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Die Position des phenolischen H-Atoms in V konnte durch Differenz-Fourier-Analyse nicht gefunden werden.



## Metallalkyle

Die Reaktion eines Calixarens mit einer Metallalkylverbindung eröffnet einen weiteren Zugang zu Übergangsmetall-<sup>[111, 112, 135-139]</sup> und auch Aluminiumcalixarenkomplexen <sup>[119, 120, 140]</sup>. Von dieser Methode wurde bislang wenig Gebrauch gemacht, was vermutlich auf den beschränkten bzw. erschwerten Zugang zu geeigneten Übergangsmetallalkylverbindungen zurückzuführen ist. 1999 nutzte sie FLORIANI für die Synthese eines Vanadium(III)calix[4]arenkomplexes (Schema 31), indem er Trimesityltetrahydrofuranvanadium(III)  $[V(Mes_3)(THF)]$  mit einem einfach methylierten *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren ( $^{Me}CA[4]H_3$ ) zur Reaktion brachte (Schema 31).

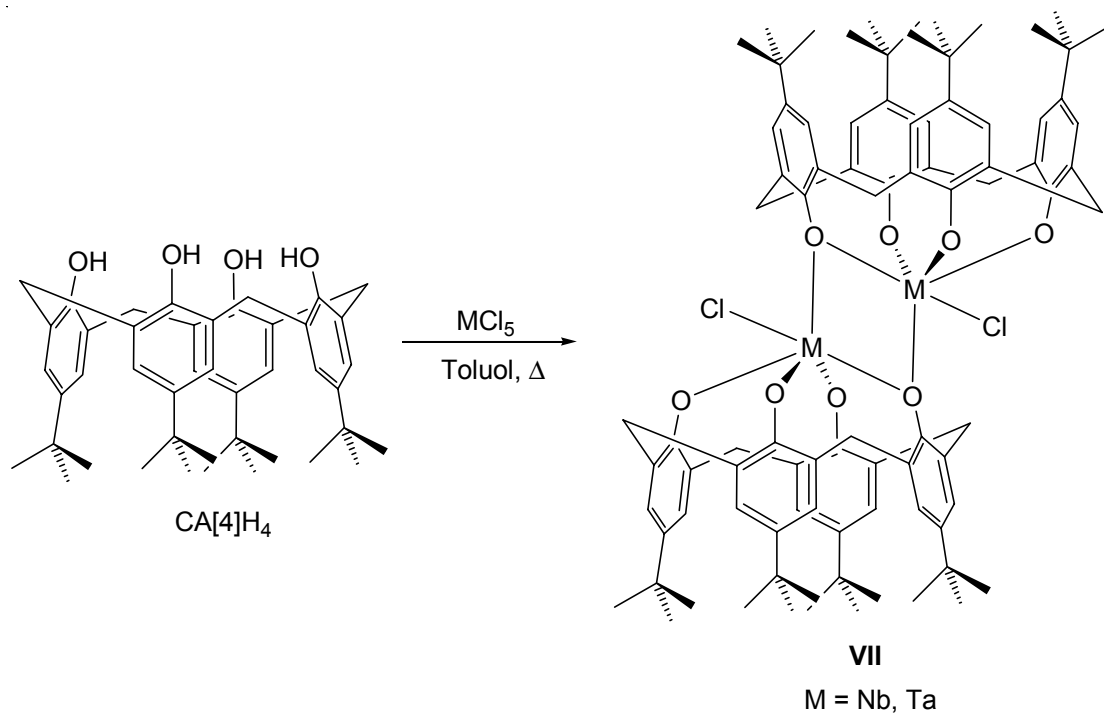


Schema 31: Synthese eines Vanadium(III)-calixarenkomplexes aus der Metallaryllverbindung  $V(Mes)_3(THF)$ .

In der Verbindung  $[^{Me}CA[4]V]_2$  (VI) liegt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Vanadiumatomen vor.

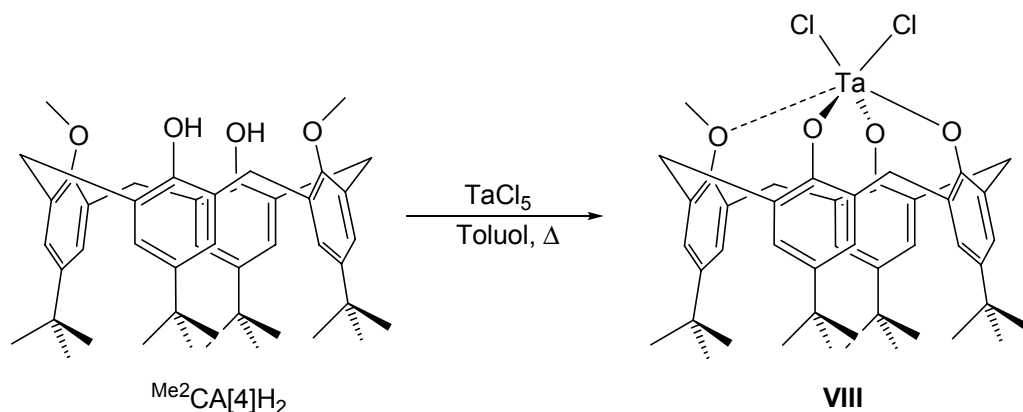
## Metallhalogenide bzw. Metalloxohalogenide

Die weitaus am häufigsten in der Literatur vorkommende Methode zur Darstellung von Übergangsmetallcalixarenkomplexen basiert auf dem Einsatz von Übergangsmetallhalogeniden bzw. -oxohalogeniden.<sup>[117, 118, 141-166]</sup> Ausgehend von Niob- und Tantalpentachlorid gelang FLORIANI et al.<sup>[158-160]</sup> die Synthese der dimeren Chloro(*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)metall(V)-komplexe (VII) (Schema 32).



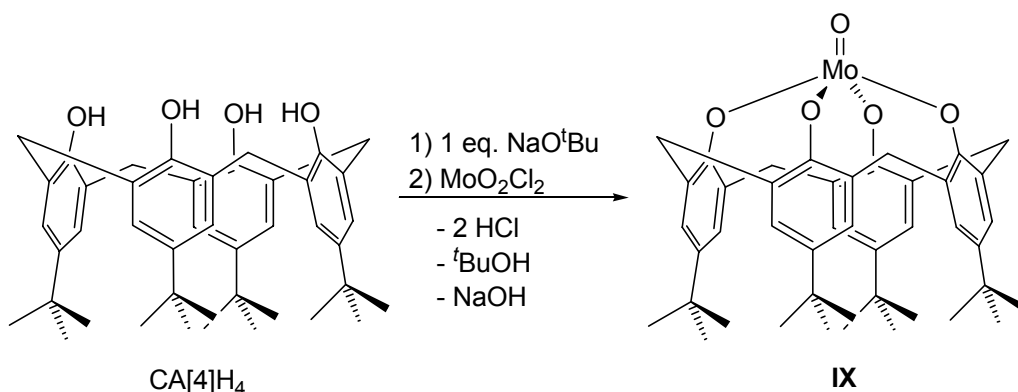
Schema 32: Synthese von Niob- und Tantalcalixarenkomplexen aus den Pentahalogeniden.

Wurde anstelle des CA[4]H<sub>4</sub> das zweifach methylierte *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (<sup>Me</sup><sub>2</sub>CA[4]H<sub>2</sub>) eingesetzt, konnte im Falle von TaCl<sub>5</sub> ein Calixarendichlorotantalcomplex isoliert werden, der nur noch einen der ursprünglich zwei Methoxysubstituenten trägt (Schema 33). Die Synthese von [<sup>Me</sup>CA[4]TaCl<sub>2</sub>] (**VIII**) zeigt, dass die Methoxygruppen nicht nur die Ladung des [O]<sub>4</sub>-Donor-Sets bestimmen, sondern auch an der Reaktion des Calixarens mit Metallpräkursoren beteiligt sein können, z. B. durch eine Eliminierung einer Methylgruppe.



Schema 33: Synthese eines Calixarendichlorotantal(V)-komplexes.

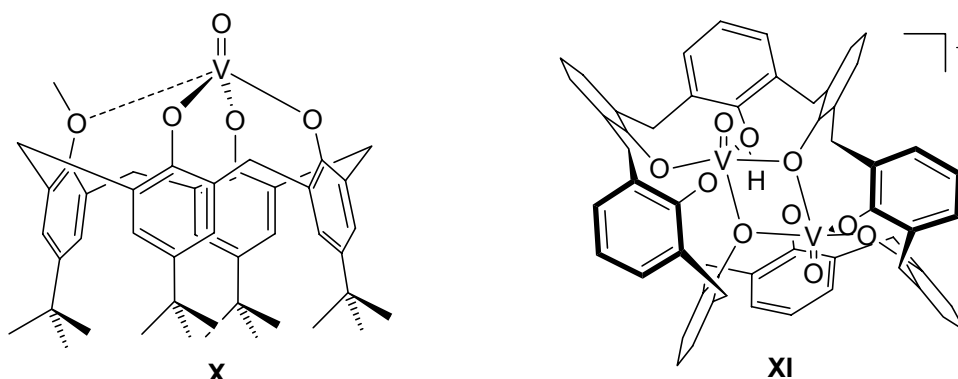
Für die Synthese von Metallcalixarenkomplexen können nicht nur homoleptische Metallhalogenide eingesetzt werden, sondern auch Metalloxohalogenide. Bei Umsetzung eines Calixarens mit einem Metalloxohalogenid wie  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (Schema 34) wird neben dem Halogenid, das in Form von  $\text{HCl}$  eliminiert wird, auch eine Oxogruppe z. B. in Form von Wasser freigesetzt und es entsteht der (*p*-*tert*-Butylcalix[4]aren)oxomolybdän(VI)-komplex (**IX**).<sup>[143]</sup>



Schema 34: Synthese des Calixarenoxomolybdän(VI)-komplexes **IX** aus  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[143]</sup>

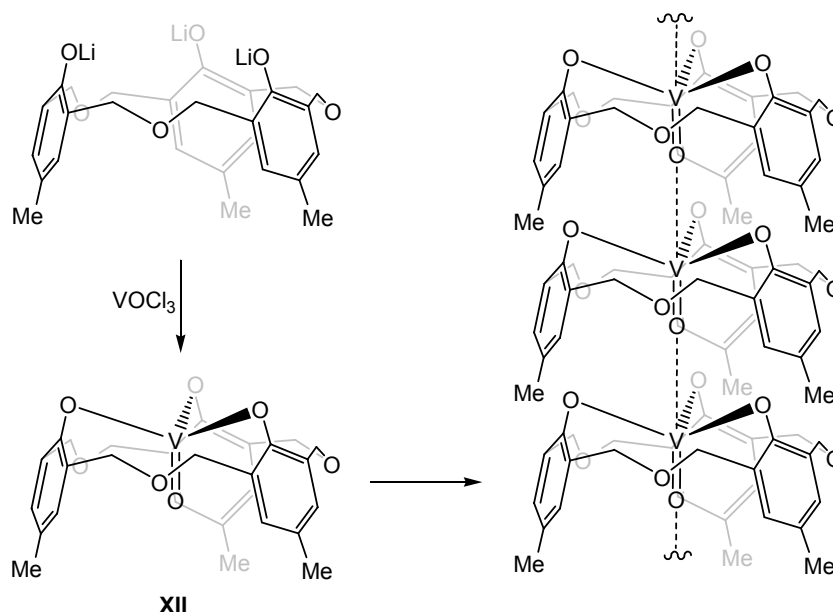
### 2.1.5 Oxovanadiumcalixarenkomplexe

Oxovanadiumcalixarenkomplexe sind noch nicht lange bekannt und Literatur, die sich mit dieser Klasse von Verbindungen beschäftigt, ist rar: Es wurde von einem Komplex mit einfach methyliertem *p*-*tert*-Butylcalix[4]arenliganden berichtet ( $[\text{MeCA[4]VO}]$ , **X**)<sup>[137]</sup> (siehe auch 3.1.2) sowie von Beispielen mit Hexahomotrioxacalix[3]-, und Calix[8]arenliganden ( $[\text{HCA[8]V}_2\text{O}_2]^-$ , **XI**)<sup>[121, 127]</sup> (Schema 35).



Schema 35: Links: Der Oxovanadiumcalix[4]arenkomplex **X** von FLORIANI et al.<sup>[137]</sup>; rechts der Oxovanadiumcalix[8]arenkomplex **XI** von PEDERSEN et al.<sup>[121]</sup>, die *tert*-Butylgruppen sowie das (*R*)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylammoniumkation sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

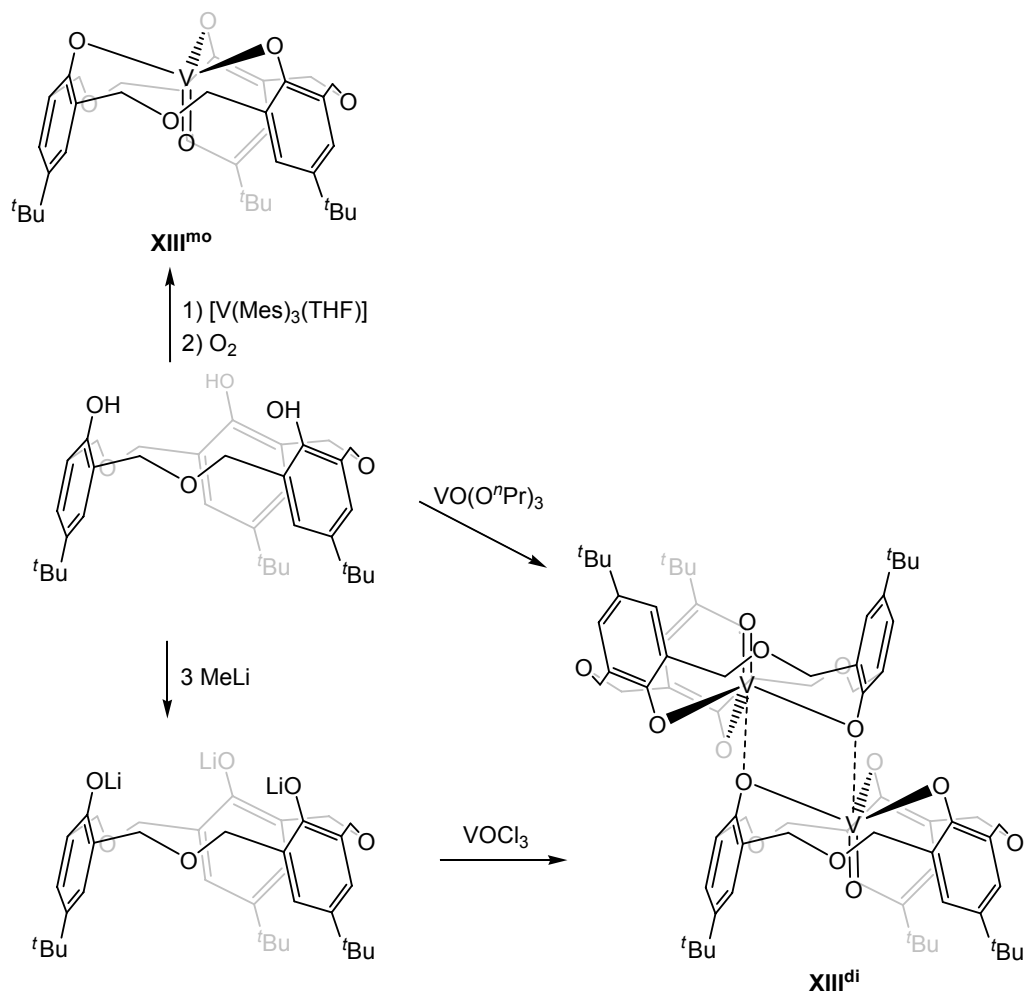
Der Oxovanadiumcalix[8]arenkomplex **XI** wurde von PEDERSEN et al. hergestellt. Mittels NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Struktur der des Titankomplexes **V** (Schema 30, siehe Kapitel 3.2.1) entspricht. 1997 berichteten HAMPTON<sup>[167]</sup> et al. von der Synthese eines Oxovanadiumkomplexes mit Hexahomooxacalixarenliganden. Durch Umsetzungen von dreifach lithiiertem *p*-Methylhexahomotrioxacalix[3]aren mit  $\text{VOCl}_3$  wurde die Verbindung Hexahomooxa-*p*-methylcalix[3]arenoxovanadium(V), **XII**, erhalten (Schema 36). Auf der Grundlage  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Daten von **XII** wurde eine Struktur vorgeschlagen, bei der die  $\text{O}=\text{V}$ -Gruppe in den Kelch hineinzeigt; das Herauszeigen der Oxoeinheit aus dem Kelch konnte aber nicht ausgeschlossen werden. Nach einigen Tagen der Aufbewahrung einer Lösung von **XII** bei Raumtemperatur fiel ein lineares Kettenpolymer in Form eines faserigen Feststoffes aus (Schema 36), in dem  $\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}$ -Wechselwirkungen vorlagen. Die Verbindung konnte jedoch nicht mittels Strukturanalyse durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert werden.



Schema 36: (Hexahomotrioxacalix[3]aren)oxovanadium(V)-komplex **XII**.<sup>[167]</sup>

Zehn Jahre später gelang es der Gruppe um REDSHAW<sup>[134]</sup>, durch Umsetzung von Hexahomotrioxacalix[3]aren mit  $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bzw. von Trilithiohexahomotrioxacalix[3]aren mit  $\text{VOCl}_3$  ähnliche Verbindungen herzustellen und mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen zu untersuchen (Schema 37). Dabei wurde eine dimere Verbindung mit trigonal pyramidal koordiniertem Vanadium **XIII**<sup>di</sup> erhalten. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Vanadiumatomen und den Phenoxyliganden

des nächsten Moleküls sind nur schwach ausgeprägt. Die in Lösung wie im Festkörper monomer vorliegende Verbindung **XIII<sup>mo</sup>** konnte durch Reaktion von  $[\text{V}(\text{Mes})_3(\text{THF})]$  mit dem Hexahomotrioxacalix[3]aren und anschließende Behandlung mit Sauerstoff erhalten werden.



Schema 37: (Hexahomotrioxacalix[3]aren)oxovanadiumkomplexe **XIII<sup>mo</sup>** und **XIII<sup>di</sup>**.<sup>[134]</sup>

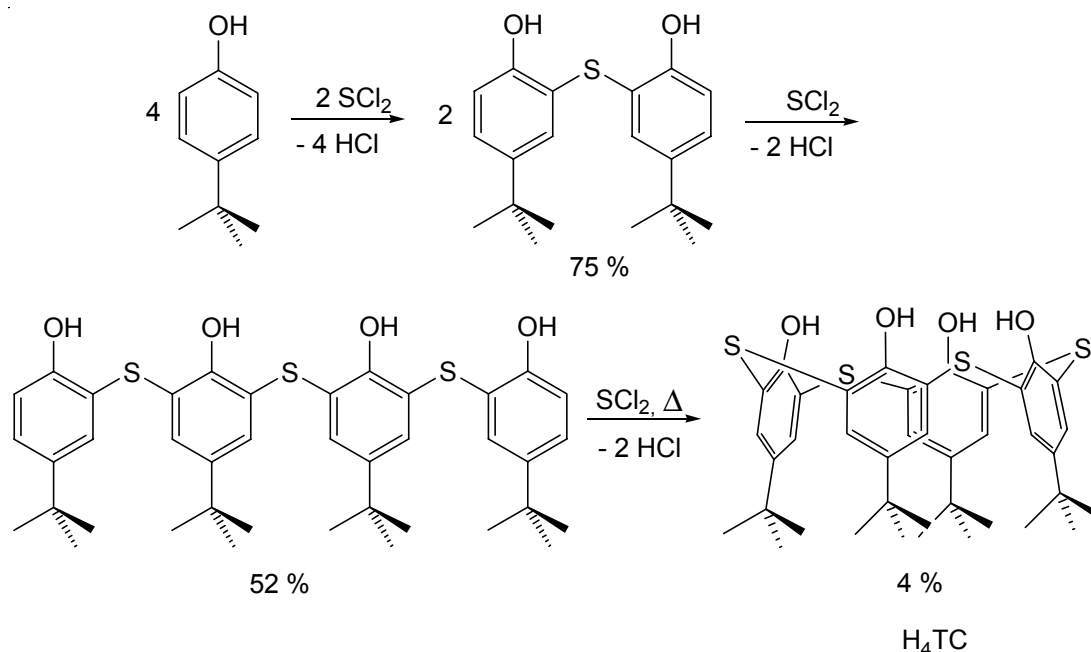
Darüber hinaus existieren noch Oxovanadiumkomplexe mit Calixarenliganden, in denen das Vanadiumatom neben Sauerstoff auch noch von anderen Donoren (z. B. Imidoliganden<sup>[133]</sup>) koordiniert wird.

Bislang sind damit lediglich drei prinzipiell unterschiedliche Oxovanadiumcalix[n]arenkomplexe, ein dinuklearer und zwei mononukleare, bekannt. Für die Synthese weiterer Verbindungen dieses Typs sind verschiedenste Übergangsmetallvorstufen geeignet. Im Falle des Vanadiums scheinen die Halogenide, die Oxohalogenide und die Alkoxide vielversprechende Edukte zu sein.

## 2.2 Metallthiacalix[4]arenkomplexe

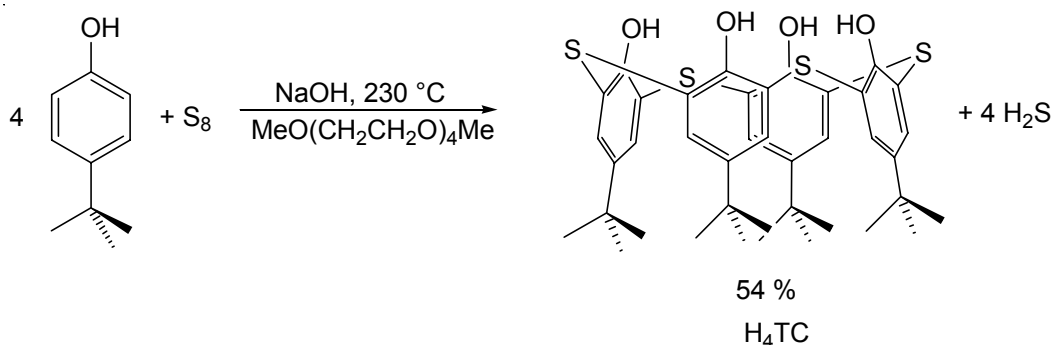
### 2.2.1 Geschichte der Thiacalixarene

Beim Versuch der Substitution der Methylenbrücken der Calixarene durch isovalenzelektronische Bausteine wie NH, O und S wurden Verbindungen mit interessanten Eigenschaften erwartet, jedoch verzögerte sich der Zugang zu diesen Substanzklassen lange Zeit aufgrund von Schwierigkeiten bei der Synthese. Zu den wenigen bekannten Heterocalixarenen zählen die Thiacalixarene, die erstmals 1997 von SONE et al.<sup>[168]</sup> beschrieben wurden, und die Silicacalixarene von KÖNIG et al.<sup>[169]</sup>. Beide wurden in sehr geringen Ausbeuten durch schrittweises Verknüpfen der Phenoleinheiten und anschließende Cyclisierung hergestellt (Schema 38).



Schema 38: Schrittweise Synthese von *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren.

Noch im gleichen Jahr berichtete die Arbeitsgruppe von S. MIYANO<sup>[170]</sup> von einem einfachen Einstufenverfahren, das in akzeptabler Ausbeute zum Schwefelanalogon des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens führt: Durch Erhitzen eines Gemisches aus *p*-*tert*-Butylphenol und elementarem Schwefel in Tetraglycoldimethylether unter Verwendung von Natriumhydroxid als Base wird in guter Ausbeute *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren erhalten (Schema 39).



Schema 39: Einstufenverfahren zur Synthese von *p*-tert-Butylthiacalix[4]aren

Die Nomenklatur dieser Verbindungen erfolgt analog zu der gängigen Bezeichnung der „klassischen“ Calixarene. *p*-R-Thiacalix[*n*]aren ist ein Calixaren mit dem *para*-ständig zur Hydroxylgruppe vorhandenen Rest *R* und Sulfidbrücken, welche die *n* Phenoleinheiten miteinander verbinden. Der Hauptvertreter dieser Spezies ist das Thiacalix[4]aren (H<sub>4</sub>TC). Verbindungen mit 6 und 8 Einheiten können aus obigen Reaktionsmischungen ebenfalls, allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten von etwa 5%, isoliert werden. Bei den „klassischen“ Calixarenen kann *p*-tert-Butylcalix[6]aren durch Verwendung von KOH als Base in guter Ausbeute hergestellt werden. Die Synthese von *p*-tert-Butylcalix[8]aren gelingt, wie die von *p*-tert-Butylcalix[4]aren, in Gegenwart von NaOH, jedoch bei geringerer Reaktionstemperatur. Anders als bei den „klassischen“ Calixarenen, bei denen Vertreter mit 6 und 8 Einheiten in annehmbaren Ausbeuten zugänglich sind, ließen sich die Ausbeuten für *n* = 6, 8 im Falle der Thiacalixarene nicht steigern.

### 2.2.2 Eigenschaften – Vergleich mit „klassischem“ Calixaren<sup>[171]</sup>

Durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen des H<sub>4</sub>TC konnte gezeigt werden, dass die Hydroxylgruppen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, die zu einer C<sub>4</sub>-symmetrischen *cone*-Konformation des Moleküls, ähnlich wie in der methylenverbrückten Variante CA[4]H<sub>4</sub>, führen. Bedingt durch die um 15 % größere Bindungslänge zwischen dem aromatischen Teil und der verbrückenden Einheit ist der Hohlraum des H<sub>4</sub>TC größer als in CA[4]H<sub>4</sub>.

Durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen in CDCl<sub>3</sub> konnte aufgrund der chemischen Verschiebung des Signals der OH-Gruppe gezeigt werden, dass auch in Lösung intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, jedoch scheinen diese wesentlich schwächer ausgeprägt zu sein als in CA[4]H<sub>4</sub>. Die Ursache dafür ist in dem

vergrößerten Gerüst des Thiacalixarens zu suchen, welches die OH-Gruppen räumlich stärker voneinander trennt.

Des Weiteren sind die Sulfidbrücken aufgrund der sterischen und elektronischen Effekte des Schwefels für einige charakteristische Eigenschaften der Thiacalixarene verantwortlich. Genannt sei hier die mögliche Oxidation der Sulfidfunktionalität zum Sulfoxid oder Sulfon. Weiterhin wurde festgestellt, dass H<sub>4</sub>TC im Gegensatz zu CA[4]H<sub>4</sub> verschiedenste Metalle aus Lösungen extrahieren kann, ohne dass koordinierende Zusätze erforderlich sind. Dieses Extraktionsverhalten wird mittels des HSAB-Konzeptes erklärt: Weiche Metallionen werden von H<sub>4</sub>TC durch die relativ weichen Schwefelatome der Thioetherfunktionen und unterstützend von den phenolischen Sauerstoffatomen koordiniert.

### **2.2.3 Metallkomplexe mit Thiacalixarenliganden**

Werden Thiacalixarene als Liganden für Metallkomplexe eingesetzt, wird meistens eine zusätzliche Koordination der verbrückenden Sulfideinheiten beobachtet. Bislang wurde eine Reihe von Metallkomplexen mit Thiacalixarenen als Ligand synthetisiert.<sup>[172-191]</sup> Es hat sich gezeigt, dass sich häufig oligonukleare Komplexe bilden, in denen die Metallzentren die verschiedenen Bindungsstellen des Thiacalixarens nutzen. Die Zusammensetzung aus Ligand und Metall aller bislang bekannten Übergangsmetallkomplexe mit dem Thiacalix[4]aren als Ligand werden in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgelistet.

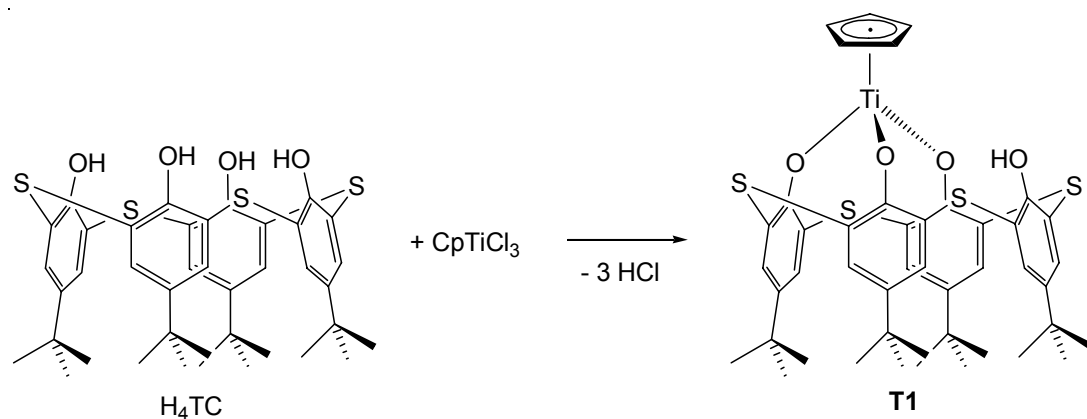
Zur Synthese von Metallthiacalixarenkomplexen sollten prinzipiell die gleichen Edukte wie für die Synthese von Metallkomplexen mit „klassischem“ Calixarenliganden einsetzbar sein. Anhand der Tabelle ist leicht zu erkennen, dass in den meisten Fällen Übergangsmetallhalogenide eingesetzt wurden. Alternativ eignen sich Acetylato-komplexe bzw. Acetylacetonatokomplexe, sowie im Falle von Cobalt(II) und Zn(II) die DMSO-Solvatkomplexe. Die gewählten Reaktionsbedingungen fallen allerdings sehr verschieden aus, sie reichen vom Rühren in Gegenwart einer Base bei Raumtemperatur bis hin zur dreitägigen Reaktion im Autoklaven. Die Strukturen der Metallthiacalixarenkomplexe lassen sich nach verschiedenen Kriterien unterscheiden. Eine Möglichkeit der Differenzierung ist die Beteiligung des Schwefels an der Koordination an das Metall. Es ist festzustellen, dass der Anteil der in der Literatur beschriebenen Übergangsmetallthiacalixarenkomplexe, die keine Koordination des Schwefels aufweisen, äußerst gering ist.



Tabelle 3: Verhältnis Ligand / Metallion in Thiacalix[4]aren-basierten Komplexen.<sup>[171]</sup>

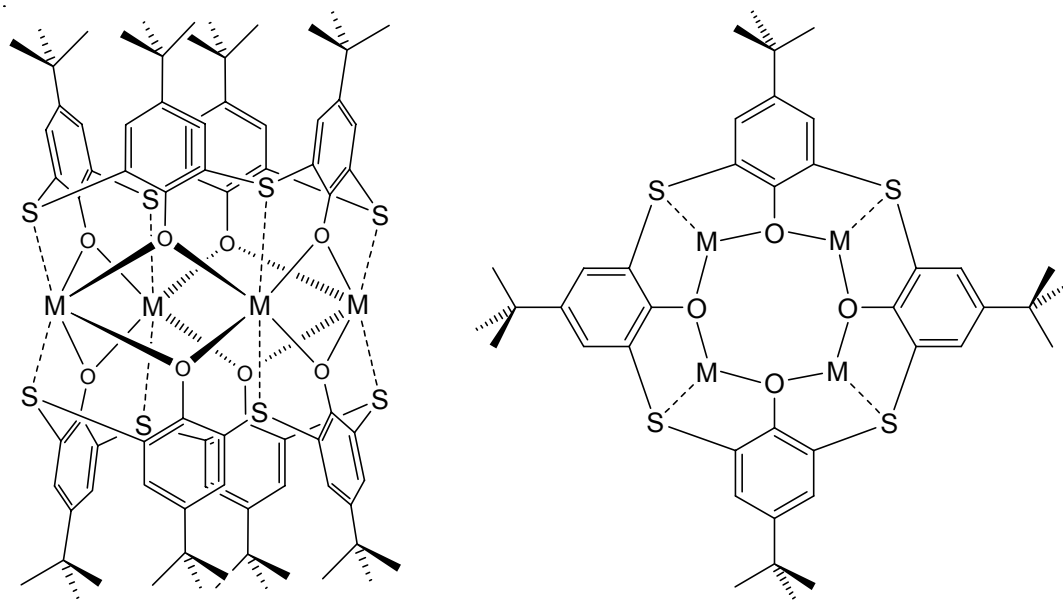
eingesetzte Metallspezies	Ligand / Metall
TiCl <sub>4</sub>	1:2
CpTiCl <sub>3</sub>	1:1
CpTiCl <sub>3</sub> , <i>cis</i> -[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> ]	1 : 1(Ti) : 1(Mo)
<i>cis</i> -[Mo(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> ]	1 : 1
<i>cis</i> -[W(N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>4</sub> ]	1:1
[Mn(acac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	2:4
MnCl <sub>2</sub>	2:4
FeCl <sub>2</sub>	2:4 und 4:10
[Ru(bipy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] 2 H <sub>2</sub> O	1:1
[Co(DMSO) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2:3
[CpRhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1
[CpIrCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1:1
Cu(OAc) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	2:4
Pd(OAc) <sub>2</sub>	2:2
ZnCl <sub>2</sub>	3:4
[Zn(DMSO) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2:3

Ein Vertreter ist die durch Umsetzung von CpTiCl<sub>3</sub> mit *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren erhaltene Verbindung [HTC[4]TiCp], **T1**<sup>[183]</sup>, in der das Titanzentrum dreifach von phenolischen Einheiten koordiniert wird (Schema 40). Eine Beteiligung der vierten OH-Funktion und des Schwefels findet nicht statt. Das Ausbleiben einer Wechselwirkung zwischen Titanzentrum und Schwefelatom ist allerdings weniger auf die elektronischen Eigenschaften des Metallatoms, als vielmehr auf die große räumliche Distanz, hervorgerufen durch die relativ zentrale Anordnung des Titans oberhalb des Kelches, zurückzuführen.



Schema 40: Einer der seltenen Vertreter der Übergangsmetallthiacalixarenkomplexe ohne koordinative Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Schwefel.<sup>[183]</sup>

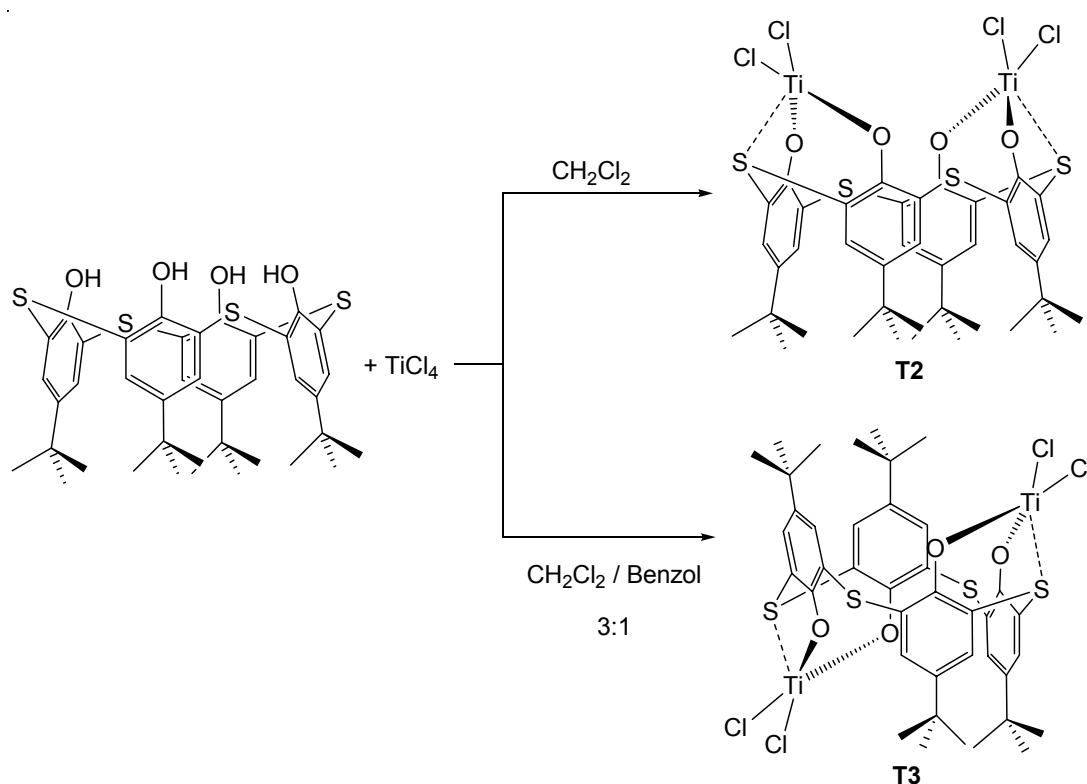
Sehr häufig werden in der Literatur Metallthiacalixarenkomplexe mit einem Ligand zu Metallverhältnis von 2:4 beschrieben, die eine Sandwich-Anordnung einnehmen, wie sie im Schema 41 gezeigt ist.<sup>[173, 174, 192, 193]</sup> Jedes Metallatom befindet sich zwischen zwei Sauerstoffatomen eines Thiacalixarenliganden in Richtung auf den Schwefel hin verschoben und wird von einem zweiten Thiacalixarenmolekül koordiniert. Zwischen dem Metallatom und jeweils einer Thioetherfunktion des Liganden liegt eine koordinative Wechselwirkung vor. Die Mikroumgebung der Metallatome findet man in allen Komplexen.



Schema 41: Ein vierkerniger Metallthiacalixarenkomplex mit Sandwich-Struktur. Rechts: Seitenansicht, Links: Aufsicht, in der nur ein Thiacalixarenligand gezeigt ist.

Die Strukturen einiger zwei-<sup>[180]</sup> und dreikerniger<sup>[177]</sup> Komplexe, die ebenfalls durch zwei Thiacalixarenliganden sandwichartig koordiniert werden, lassen sich von der im Schema 41 gezeigten Struktur ableiten: Die nicht-koordinierenden Hydroxylgruppen tragen jeweils Protonen, die Wasserstoffbrückenbindungen zur nächsten Phenoleinheit eingehen.

Molybdän- und Titankomplexe mit Thiacalixarenliganden bieten eine Besonderheit: Das Metallzentrum wird in eben beschriebener Weise koordiniert, der Thiacalixarenligand liegt nun aber nicht, wie gewöhnlich, in der *cone*-Konformation vor, sondern in der 1,2-*alternate*-Form (Schema 42).<sup>[183, 194]</sup> Im Falle der Titanverbindung  $[\text{Ti}(\text{TiCl}_2)_2]$  wurde von MIYANO et al. eine Abhängigkeit der Konformation (*cone*- (**T2**) bzw. 1,2-*alternate*-Konformation (**T3**)) des Liganden von der Wahl des Lösungsmittels beobachtet. Wird die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt, so erhält man den Komplex in der *cone*-Konformation. Bei Einsatz von einem 3:1 Gemisch Dichlormethan / Benzol als Lösungsmittel, liegt die Verbindung in der 1,2-*alternate*-Konformation vor.



Schema 42: Abhängigkeit der Konformation eines Titanthiacalixarenkomplexes von der Wahl des Lösungsmittels.

In der Literatur wurden bislang weder Vanadiumthiacalix[4]arenkomplexe noch Oxo-metallthiacalix[4]arenverbindungen beschrieben.

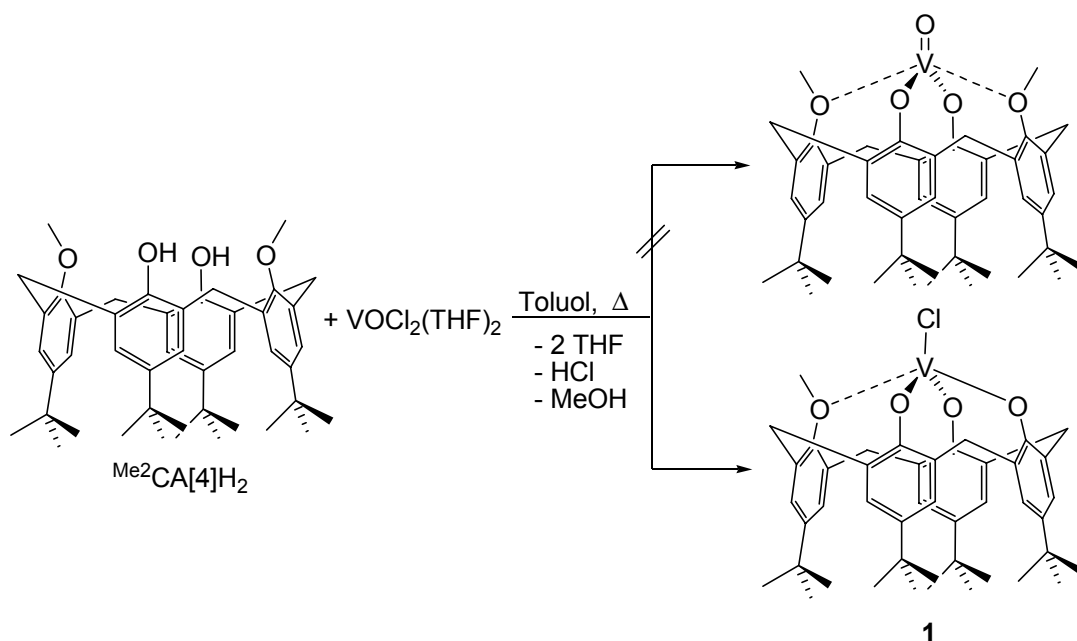
### 3 Diskussion der Ergebnisse

Vor dem Hintergrund der oxidativen Dehydrierung von Alkanen und Methanol an geträgerten Vanadiumoxiddkatalysatoren sollen Modellverbindungen hergestellt werden, in denen mit Hilfe von Calixaren- und Thiocalixarenliganden eine Oxidoberfläche nachgeahmt wird. Dazu soll zunächst einmal eine Palette von neuen, möglichst verschiedenartigen Oxovanadiumcalixarenkomplexen – ausgehend von geeigneten Vanadiumedukten – hergestellt werden, die sich in ihren Ladungen, Nuklearitäten und Oxidationsstufen voneinander unterscheiden. Anschließend soll dann ihre Reaktivität bezüglich der Oxidation von Alkoholen untersucht werden.

#### 3.1 Mononukleare Oxovanadiumcalixarenkomplexe

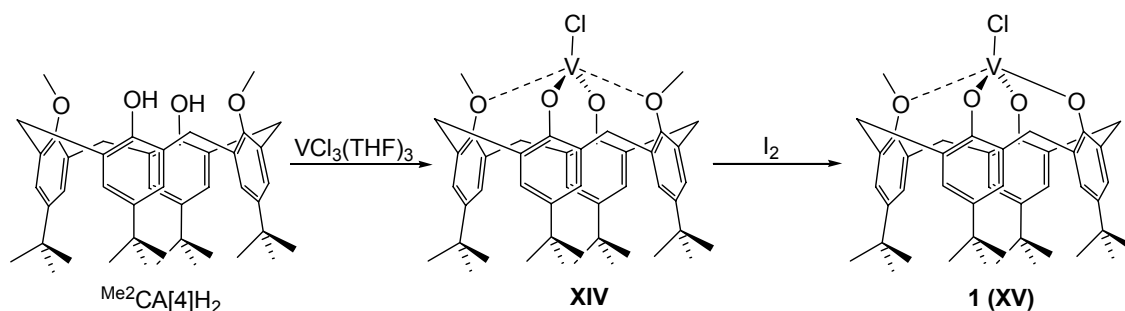
##### 3.1.1 Chloro(methyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)vanadium(IV)

Es bestand das Interesse an reduzierten Komplexen, welche reduzierte Spezies – die nach der Oxidationsreaktion vorliegen – modellieren können; in diesem Zusammenhang waren die Oxidationsstufen +4 und +3 des Vanadiums interessant. Deshalb sollte zuerst versucht werden, einen Calixarenoxovanadium(IV)-komplex herzustellen. Dazu wurde  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  mit zweifach methyliertem *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren ( $^{\text{Me}_2}\text{CA}[4]\text{H}_2$ ) in siedendem Toluol zur Reaktion gebracht (Schema 43). Während des Erhitzens färbte sich die anfangs hellblaue Lösung dunkelrot. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bis zur Trockne und anschließender Extraktion mit Hexan wurde eine analysenreine rotbraune Substanz in guter Ausbeute (93%) erhalten, bei der es sich jedoch – wie sich nach der Charakterisierung herausstellte – nicht um die gesuchte Verbindung handelte. Durch Untersuchung der Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung an einem Einkristall, der durch langsames Verdampfen einer gesättigten Toluollösung erhalten worden war, konnte der Verbindung die Konstitution  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{VCl}]$ , **1**, zugeordnet werden.



Schema 43: Synthese des Chloro(methyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)vanadium(IV)-komplexes **1**.

Die Verbindung war in der Literatur bereits 1999 beschrieben worden. Ausgehend von dem zweifach methylierten *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren konnten FLORIANI et al. durch Umsetzung mit  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$  den Chloro(dimethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)vanadium(III)-komplex (**XIV**) herstellen (Schema 44). Die anschließende Oxidation von **XIV** mit Iod führte zu einer neuen Verbindung. Aufgrund der Ergebnisse einer Elementaranalyse und von Zersetzungsstudien wurde vermutet, dass es sich um **XV** bzw. **1** handelt.<sup>[137]</sup>



Schema 44: Synthese von **1** nach FLORIANI et al.<sup>[137]</sup>

Die Struktur der paramagnetischen Verbindung **1** im Kristall ist in Abbildung 3 (Bindungsparameter siehe Tabelle 4) dargestellt. Im kelchförmigen Hohlraum jedes Calixarenliganden befindet sich ein Molekül Toluol, ein weiteres Molekül Toluol konnte außerhalb des Kelches lokalisiert werden.

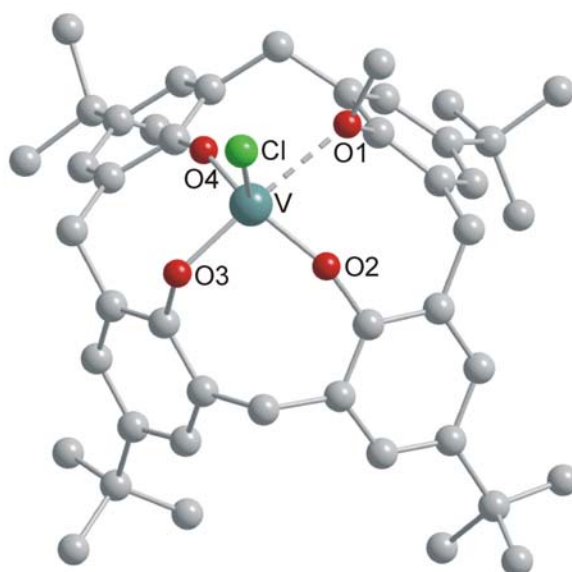


Abbildung 3: DIAMOND Darstellung der Struktur von **1** im Kristall. Die Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Vanadiumzentrum liegt in der Oxidationsstufe +4 vor. Die Koordinationsgeometrie um das Vanadiumatom entspricht der einer verzerrten trigonalen Bipyramide ( $\tau = 0.60$ )<sup>†</sup><sup>[195]</sup>, wobei die Atome O2, O4, und Cl die äquatoriale Ebene aufspannen, während die Atome O1 und O3 sich in den axialen Positionen befinden. Der Bindungswinkel O1–V–O3 weicht mit 172.32(9)° leicht von 180° ab. Das Vanadiumatom befindet sich 0.2256(7) Å oberhalb der von O2, O4 und Cl aufgespannten äquatorialen Ebene in Richtung O3 verschoben. Die relativ kurzen V–O2 und V–O4 Bindungen (1.758(3), 1.767(2) Å) sowie die großen Bindungswinkel V–O2–C<sub>Ar</sub> (156.1(2)°) und V–O4–C<sub>Ar</sub> (152.8(2)°) weisen auf eine Beteiligung von V–O– $\pi$ -Bindungen, zusätzlich zu den  $\sigma$ -Bindungen, hin. Dagegen ist die V–O3-Bindung (1.824(2) Å) verhältnismäßig lang und der V–O3–C<sub>Ar</sub> Bindungswinkel (115.6(2)°) vergleichsweise spitz<sup>[196]</sup> und etwa genauso groß wie der V–O1–C<sub>Ar</sub>-Winkel (117.5(2)°), der die Bindung zur Methoxygruppe einschließt. Als Folge der Anwesenheit von  $\pi$ -Bindungsanteilen zum Metall nimmt der Makrozyklus im Komplex eine elliptische *cone*-Konformation ein. Die Bindung des Vanadiumatoms zu O1 ist aufgrund der Anwesenheit der Methylgruppe mit 2.324(2) Å deutlich länger als die Bindungen zu den anderen drei Phenoxysauerstoffatomen (O2, O3, O4). Die V–Cl-Bindung ist mit 2.2327(11) Å nur geringfügig kürzer als in der zweifach methylierten V<sup>III</sup>-Verbindung **XIV** (2.265 Å).<sup>[161]</sup>

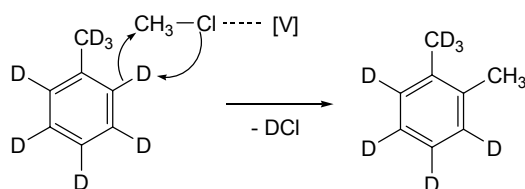
*Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsparameter von 1 im Kristall.*

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O1	2.324(2)	V-O1-C <sub>Ar</sub>	117.5(2)
V-O2	1.759(3)	V-O2-C <sub>Ar</sub>	156.1(2)
V-O3	1.825(2)	V-O3-C <sub>Ar</sub>	115.6(2)
V-O4	1.767(3)	V-O4-C <sub>Ar</sub>	152.8(2)
V-Cl	2.2327(11)	O1-V-O3	172.32(9)
d V-(Cl,O2,O4)	0.2256(7)	O2-V-O4	136.11(13)

Da **1** als Reaktionsprodukt nicht erwartet wurde, stellte sich die Frage nach der Bildung dieser Verbindung. Offenbar wurde im Verlauf der Reaktion nur ein Äquivalent HCl eliminiert. Weiterhin sind der Oxoligand, sowie eine der ursprünglich zwei vorhandenen Methylsubstituenten nicht in **1** enthalten. Formal wurden somit Methanol, möglicherweise als Ergebnis einer Lewissäure katalysierten Etherspaltung, und HCl eliminiert. Methanol kann mit HCl zu Methylchlorid unter Abspaltung von Wasser reagieren. Um den Verbleib der Methylgruppe aufzuklären, wurden sowohl die Gasphase oberhalb der Reaktionsmischung als auch die flüssige Phase nach Durchführung der Reaktion in Toluol mit Hilfe von GC/MS-Messungen untersucht. Allerdings konnte auf diese Weise kein zusätzliches organisches Produkt detektiert werden.

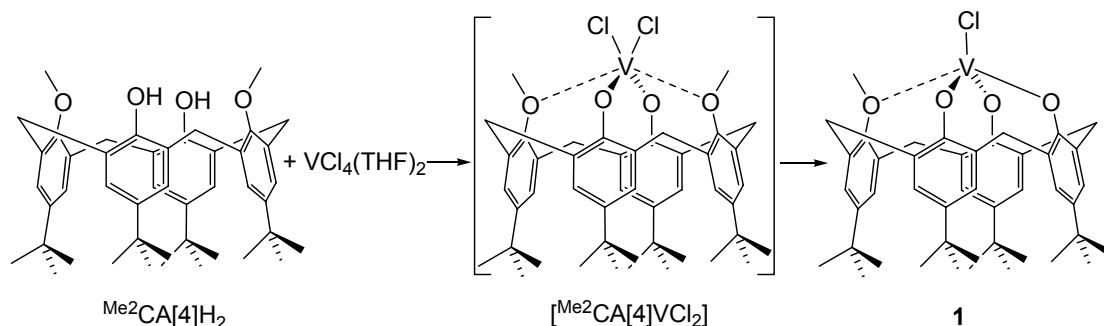
Die Reaktion wurde daher in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr wiederholt. Nach erfolgter Umsetzung trat im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum kein Signal mit der chemischen Verschiebung der Methylgruppe von Methanol oder Methylchlorid auf. Dennoch wurde ein neues Signal mit dem erwarteten Integral gefunden: Ein Singulett bei 2.2 ppm, welches heptadeuteriertem *o*-Xylol zugeordnet werden konnte. *o*-Xylol-d<sub>7</sub> könnte sich durch eine Lewissäure-katalysierte Methylierung des Lösungsmittels Toluol-d<sub>8</sub> mit Methylchlorid gebildet haben (Schema 45), wobei eine Vanadiumspezies als Lewissäure fungiert haben müsste.

\* Zur Berechnung von  $\tau$  siehe Anhang (Kapitel 13.3).



Schema 45: Lewis säure-katalysierte Reaktion von Methylchlorid und Toluol- $d_8$  zu  $o$ -Xylol- $d_7$ .

Durch Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{H}_2$  mit einer äquimolaren Menge an  $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$  in THF sollte die Verbindung  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{VCl}_2]$  hergestellt werden (Schema 46). Nach anschließendem Trocknen und Extrahieren mit Hexan wurde jedoch **1** in 73%iger Ausbeute erhalten. Wieder konnte die Demethylierung des Liganden beobachtet werden. Die Reaktion von deprotoniertem  $\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{H}_2$ , z. B. nach einer Lithiierung mit Lithiumnaphthalenid<sup>[197]</sup>, mit  $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$  führte gleichermaßen zu **1**.

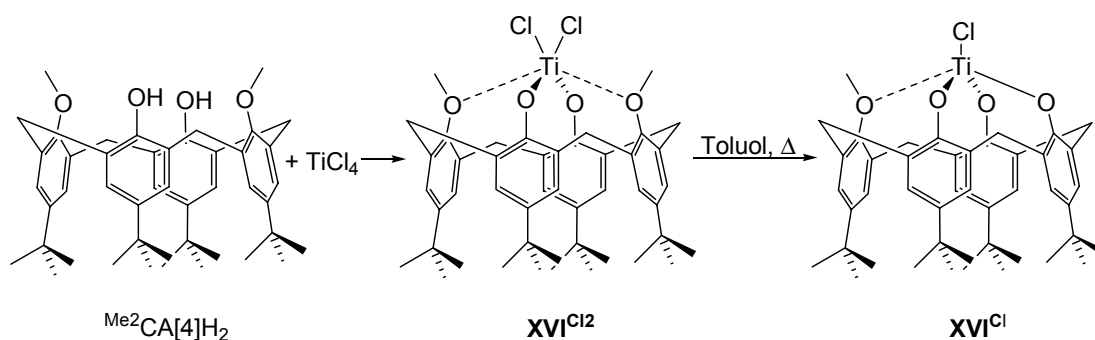


Schema 46: Synthese von **1** ausgehend von  $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$ .

Die Reaktion von  $\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{H}_2$  mit  $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$  zu  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{VCl}_2]$  erfordert die Abspaltung von zwei Äquivalenten  $\text{HCl}$ . In **1** fehlen weiterhin ein Chloroligand sowie eine Methylgruppe, diese sind aus dem Reaktionsgemisch wahrscheinlich in Form von Methylchlorid entwichen. Tatsächlich konnte in der Gasphase oberhalb der Reaktionslösung mittels GC/MS-Messungen Methylchlorid nachgewiesen werden. Diese Reaktion kann als eine Lewis säure katalysierte Spaltung einer Ether-Funktion verstanden werden, wobei die austretende Gruppe vom nucleophilen  $\text{Cl}^-$  abgefangen wird.

Die gleiche Reaktivität konnte von FLORIANI et al.<sup>[157]</sup> für die Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{H}_2$  beobachtet werden (Schema 47). Im Gegensatz zur Reaktion mit  $\text{VCl}_4(\text{THF})_2$  konnte zunächst nur der Titankomplex  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{TiCl}_2]$ ,  $\text{XVI}^{\text{Cl}_2}$ , isoliert werden. Erst nach 60stündigem Erhitzen in Toluol bildete sich das Produkt der Etherspaltung, die zu **1** homologe Substanz  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{TiCl}]$ ,  $\text{XVI}^{\text{Cl}}$ .





Schema 47: Die Verbindung  $\text{XVI}^{\text{Cl}_2}$  ist bei Raumtemperatur stabil und eliminiert erst nach längerem Erhitzen ein Äquivalent  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .<sup>[157]</sup>

Während der Charakterisierung von **1** zeigte sich die Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber Wasser und Sauerstoff. Bei der Hydrolyse wird der Ligand protoniert, so dass  $\text{MeCA}[4]\text{H}_3$  sowie nicht identifizierte Halogenoxovanadiumverbindungen entstehen. Die Umsetzung mit Sauerstoff führt erstaunlicherweise zu  $[\text{MeCA}[4]\text{V}=\text{O}]$  (**2**), welches isostrukturell zu **1** kristallisiert.<sup>[137]</sup> Wenn folglich während der Synthese nicht entschieden darauf geachtet wird, Sauerstoff auszuschließen, und das Produkt schließlich durch Kristallisation gereinigt wird, enthalten die Kristalle co-kristallisiertes **1** und **2**. In einem solchen Fall ließ sich folgender Effekt beobachten: Im Anschluss an ein Experiment, bei dem etwas Sauerstoff anwesend gewesen war, wurden einige der erhaltenen Kristalle einer Zellbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie unterzogen und sichergestellt, dass die Zelldaten identisch mit den für **1** gefundenen waren. Diese selektierten Kristalle wurden in inerter Atmosphäre in Toluol- $\text{d}_8$  gelöst. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte einen scharfen Signalsatz, der **2** zuzuordnen war, und das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zeigte ein Resonanzsignal in Form eines Singulets bei  $-352$  ppm. Anschließend wurde die Lösung mittels ESR-Spektroskopie untersucht, und es konnte ein Signal beobachtet werden, dass mit  $1.88328$  einen für ungekoppelte  $d^1$ -Systeme charakteristischen g-Wert aufwies.

Ein ähnliches Phänomen wurde am Beispiel der Verbindung  $\text{cis-mer-MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  intensiv untersucht. 1984 wurde erstmals von WILKINSON et al.<sup>[198]</sup> über die Synthese von  $\text{cis-mer-MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  aus  $\text{MOCl}_4(\text{THF})_2$ ,  $\text{PMe}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in THF berichtet. Die Reaktion führte zu blauen Kristallen, welche die Verbindung  $\text{cis-mer-MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  mit kurzer  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung ( $1.698(8)$  Å) enthielten und außerdem zu grünen Kristallen, in denen  $\text{cis-mer-MoOCl}_2(\text{PMe}_3)_3$  mit langer  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindung ( $1.866(7)$  Å) gefunden worden war. Beide Substanzen lieferten die gleichen IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. 1992 konnte der Ursprung dieser vermeintlichen Bindungslängen-Isomerie der  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bin-

dung von PARKIN et al.<sup>[199-201]</sup> aufgeklärt werden. Es stellte sich heraus, dass in den grünen Kristallen *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit dem isostrukturellen Trichloridkomplex *cis-mer*-MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> als Verunreinigung co-kristallisiert war (Schema 48). Die beobachtete Aufweitung ist also auf die Anwesenheit von geringen Mengen eines Chloroanstelle des Oxoliganden zurückzuführen, da für die Mo-Cl-Bindung deutlich größere Bindungslängen (2.45 Å) zu erwarten sind. Im Gegensatz zur diamagnetischen Verbindung *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist *cis-mer*-MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> paramagnetisch und somit konnten die beiden breiten Signale von *cis-mer*-MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei einer starken Hochfeldverschiebung von –16 und –33 ppm gefunden werden.

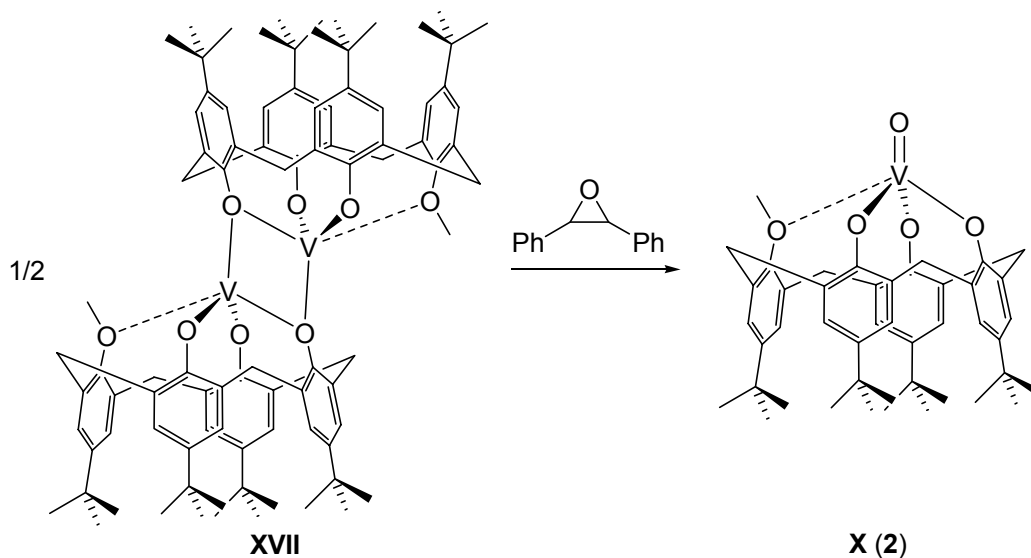


Schema 48: Die Verbindung *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> weist eine „verlängerte“ Mo=O-Bindung auf, wenn sie mit geringen Mengen an *cis-mer*-MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> co-kristallisiert.

Im Falle des Chlorovanadiumcalixarenkomplexes konnte anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren gezeigt werden, dass in der Substanz neben der überwiegend vorhandenen, paramagnetischen Vanadium(IV)-verbindung **1** auch geringe Mengen der diamagnetischen Vanadium(V)-verbindung **2** anwesend waren. Als Ursache für die, verglichen mit [<sup>Me</sup><sub>2</sub>CA[4]VCl], **XIV**, (2.265 Å)<sup>[161]</sup>, etwas kürzere V–Cl-Bindung in **1** (2.2327(11) Å) kann also die partielle Anwesenheit eines Oxoliganden mit einer wesentlich kürzeren Bindungslänge (1.60 Å) anstelle des Chloroliganden angenommen werden.

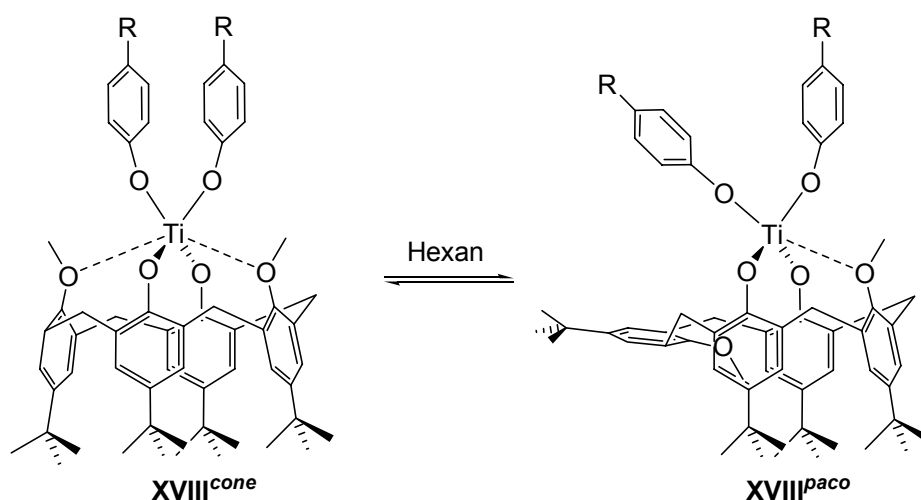
### 3.1.2 (Methyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)oxovanadium(V)

Wird eine Lösung von **1** in einer Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt, entsteht [<sup>Me</sup>CA[4]V=O] (**2**), dessen Vanadiumatom die Oxidationsstufe +5 besitzt. Diese Verbindung ist eine der wenigen Oxovanadiumcalixarenverbindungen, die vor Beginn dieser Arbeit bereits in der Literatur beschrieben worden waren. Durch Umsetzung von [<sup>Me</sup>CA[4]V]<sub>2</sub> (**XVII**) mit 2,3-Diphenyloxiran konnten FLORIANI et al. 1999 Verbindung [<sup>Me</sup>CA[4]VO], **X** (**2**), synthetisieren (Schema 49) und ihre Struktur, in der der Calixarenligand in der *cone*-Konformation vorliegt, bestimmen.<sup>[137]</sup>



Schema 49: Synthese von **X (2)** durch Oxidation von **XVII** mit 2,3-Diphenyloxiran.<sup>[137]</sup>

Wie von RADIUS<sup>[202]</sup> mittels Röntgenbeugung an Einkristallen von  $d^0$ -Metallacalixaren-komplexen des Molybdäns und Titans mit  $\text{Me}_2\text{CA}[4]^{2-}$  als Ligand in Kombination mit NMR-Untersuchungen gezeigt wurde, können diese Verbindungen Isomerisierungsreaktionen eingehen: Die *cone*-Konformation kann sich so verändern, dass schließlich die *partial cone* (*paco*-) Konformation vorliegt; beide Konformationen wurden sowohl im Kristall als auch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung nachgewiesen. Dichte-Funktional-Berechnungen weisen darauf hin, dass dieses Phänomen hauptsächlich auf die Co-Liganden am Metallzentrum zurückzuführen ist: Insbesondere starke Donor-Liganden begünstigen die *paco*-Konformation.



Schema 50: Das *paco*-Isomer von **XVIII** ist thermodynamisch begünstigt.<sup>[203]</sup>

Durch DFT-Berechnungen an der Modellverbindung  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2-(\text{cone-}^{\text{Me}_2}\text{CA}[4])]$  (**XVIII<sup>cone</sup>**) und  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2-(\text{paco-}^{\text{Me}_2}\text{CA}[4])]$  (**XVIII<sup>paco</sup>**) konnte verdeutlicht werden, dass das *paco*-Isomer thermodynamisch geringfügig begünstigt ist. Entsprechend lässt sich das *cone*-Isomer dieser Verbindung durch Rühren in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan in das *paco*-Isomer überführen (Schema 50).<sup>[203]</sup>

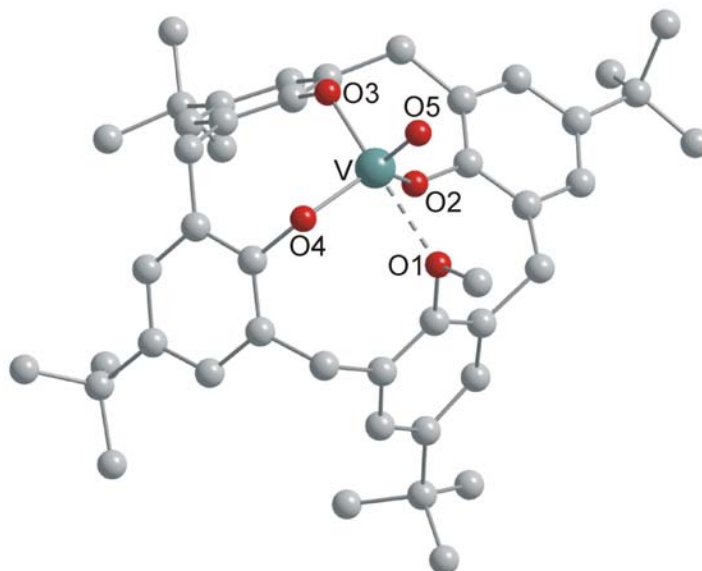


Abbildung 4: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Der co-kristallisierte freie Ligand, die Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Im Fall von Verbindung **2** lässt sich diese Form der Isomerie ebenfalls beobachten: So führte die Umsetzung von **1** mit  $\text{O}_2$  in der Gegenwart von freiem Liganden  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{H}_2]$  nach der Aufarbeitung zu braunen Einkristallen, die neben co-kristallisiertem  $[\text{Me}_2\text{CA}[4]\text{H}_2]$  und Acetonitrilmolekülen, **2** in der *paco*-Konformation (Abbildung 4) enthielten. Verbindung **X** lag hingegen mit THF co-kristallisiert vor.

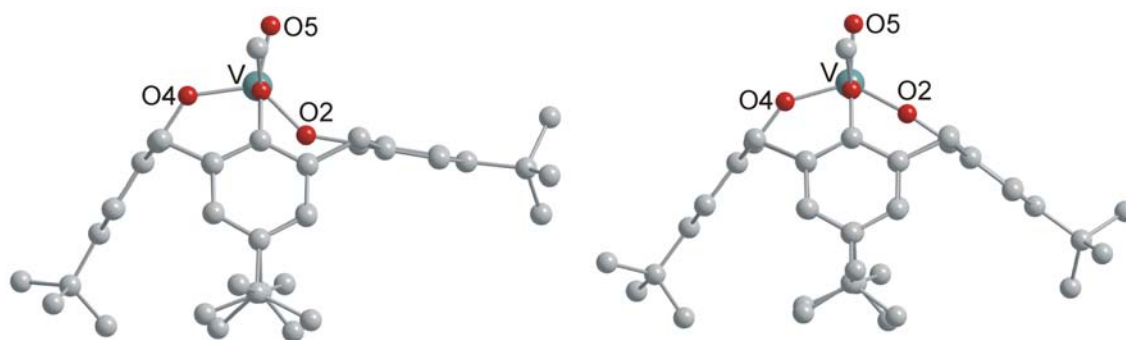


Abbildung 5: Vergleichende Darstellung von **2** in der *paco*-(links) und **X** in der *cone*<sup>[137]</sup>-Konformation (rechts) im Kristall.

In Abbildung 5 werden vergleichend beide Strukturen (von **2** und **X**) gezeigt: Links die *paco*-Konformation und rechts die von FLORIANI et al.<sup>[137]</sup> bestimmte *cone*-Konformation. In Tabelle 5 werden die wichtigsten Bindungslängen und –winkel aufgelistet.

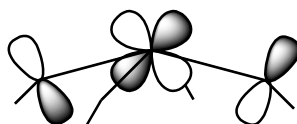
Tabelle 5: Vergleich ausgewählter Bindungsparameter von **2** in der *paco*- und der *cone*-Konformation im Kristall.

Bindungslängen [Å]	<i>paco</i> -Konformation	<i>cone</i> -Konformation <sup>[137]</sup>
V-O1	2.244(6)	2.342(4)
V-O2	1.793(5)	1.737(5)
V-O3	1.811(6)	1.819(4)
V-O4	1.825(5)	1.803(4)
V-O5	1.598(5)	1.586(4)
d V-(O2,O4,O5)	0.223(2)	0.257(3)
Bindungswinkel [°]	<i>paco</i> -Konformation	<i>cone</i> -Konformation
O1-V-O3	171.6(2)	170.5(3)
O2-V-O4	124.6(2)	132.4(3)
V-O1-C <sub>Ar</sub>	119.1(4)	119.6(4)
V-O2-C <sub>Ar</sub>	143.6(5)	167.6(5)
V-O3-C <sub>Ar</sub>	117.9(4)	118.9(4)
V-O4-C <sub>Ar</sub>	129.9(4)	141.7(4)

Die *cone*-Struktur von **X** ist der oben erwähnten *paco*-Konformation von **2** sehr ähnlich, dennoch unterscheiden sich die Isomere: In der *cone*-Konformation zeigen zwei einander gegenüberliegende V–O–C<sub>Ar</sub>-Bindungswinkel (*cone*: V–O2–C<sub>Ar</sub> 167.6(5)°, V–O4–C<sub>Ar</sub> 141.7(4)°) – verglichen mit den beiden verbleibenden V–O–C<sub>Ar</sub>-Einheiten (*cone*: V–O1–C<sub>Ar</sub> 119.6(4)°, V–O3–C<sub>Ar</sub> 118.9(4)°) – eine deutliche Aufweitung, welche, in geringerem Maße, auch in der *paco*-Konformation beobachtet werden kann (*paco*: V–O2–C<sub>Ar</sub> *endo* 143.6(5)°, V–O4–C<sub>Ar</sub> 129.9(4)°, vs. V–O1–C<sub>Ar</sub> 119.1(4)°, V–O3–C<sub>Ar</sub> 117.9(4)°). Ein weiterer deutlicher Unterschied besteht in der Länge der V–O2-Bindungen; mit 1.793(5) Å in **2** ist diese 0.06 Å länger als in **X** (V–O2 1.737(5) Å). Außerdem rückt in **2**, im Vergleich zur V–O1-Bindungslänge in **X** (V–O1 2.342(6) Å), die Methoxygruppe (V–O1 2.244(6) Å) etwa 0.1 Å dichter an das Vanadiumatom heran. Die Koordinationssphäre des Vanadiumzentrums in **2** entspricht noch eher als in der

*cone*-Konformation ( $\tau = 0.63$ ) einer verzerrten trigonalen Bipyramide<sup>[195]</sup> ( $\tau = 0.78$ ). Die O=V-Bindung (1.598(5) Å) ist geringfügig länger als die entsprechende Bindung in der *cone*-Konformation (1.585(8) Å).

Die im Vergleich zu **X** veränderte Koordinationsgeometrie am Vanadiumatom in **2** sollte auch mit einer veränderten Bindungssituation, insbesondere der  $\pi$ -Bindungen, einhergehen. LIPPARD et al. beschrieben für [Cp\*TaCA[4]] eine signifikante Abweichung des Makrozyklus von einer  $C_{4v}$ -Symmetrie, hin zu einer  $C_{2v}$ -Symmetrie, welche in einer elliptischen *cone*-Konformation resultiert. Diese Verzerrung des Kelches begünstigt die Ausbildung einer Phenoxy-Metall- $\pi$ -Bindung. Durch die Annäherung von zwei einander gegenüberliegenden Bindungswinkeln an  $180^\circ$  wird eine bessere Überlappung des  $d_{xz}$  bzw.  $d_{yz}$  Orbitals des Metalls mit den entsprechenden  $p_y$ -Orbitalen des Sauerstoffatoms am Calixarenliganden gewährleistet (Schema 51).<sup>[117, 139]</sup>



Schema 51: Das Aufweiten der V-O-C<sub>Ar</sub>-Bindungswinkel führt zu einer besseren Überlappung von  $p_y$  mit  $d_{yz}$  bzw.  $d_{xz}$ .<sup>[117, 139]</sup>

Verbindung **X** weist ebenfalls eine elliptische *cone*-Konformation auf; es ist also mit einem Beitrag von  $\pi$ -Bindungsanteilen zu rechnen, die aus einer besseren Überlappung des  $p_y$ - mit dem  $d_{yz}$ - bzw.  $d_{xz}$ -Orbitalen resultieren. Die kürzere V–O<sub>2</sub>-Bindung in **X** kann als Folge einer  $\pi$ -Bindung angesehen werden. Wenn eine der Phenoxyeinheiten in den Kelch hineinklappt; wie es in der *paco*-Konformation von **2** beobachtet wurde, weichen die beiden größeren V–O–C<sub>Ar</sub>-Bindungswinkel jedoch deutlich von  $180^\circ$  ab (V–O<sub>2</sub>–C<sub>Ar</sub> 143.6(5), V–O<sub>4</sub>–C<sub>Ar</sub> 129.9(4)). Folglich sollte die Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen wesentlich schwächer ausfallen. LIPPARD et al. schrieben den aus einer Überlappung des  $p_y$ - und dem  $d_{yz}$ - bzw.  $d_{xz}$ -Orbitalen resultierenden  $\pi$ -Bindungen im Falle des [CA[4]TaCp\*] jedoch nur einen geringen bindenden Anteil zu. Daher kann davon ausgegangen werden, dass andere Faktoren die Ausbildung der einen oder anderen Konformation beeinflussen. Offensichtlich besitzen die beiden Konformationen dieses d<sup>0</sup>-Oxovanadiumkomplexes ähnliche Energien, so dass die Umgebung, aus der die Verbindung kristallisiert (Lösungsmittel, co-kristallisierte Moleküle), festlegt, welche Konformation im Kristall eingenommen wird.

In Lösung liegt **2**, wie die von FLORIANI et al.<sup>[137]</sup> gefundene Verbindung **X**, in der *cone*-Konformation vor und besitzt folglich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale bei den gleichen chemischen Verschiebungen. In der *cone*-Konformation besitzt das Molekül eine Spiegelebene (siehe auch Seite 34), die durch die  $\text{O}=\text{V}$ -,  $\text{CH}_3\text{O1-C}_{\text{Ar}}$ - und  $\text{O3-C}_{\text{Ar}}$ -Gruppierungen verläuft. Die Protonen der Arylringe, durch die die Spiegelebene verläuft, sind jeweils identisch; die beiden Arylringe sind jedoch voneinander verschieden. Die zwei verbleibenden Arylringe sind chemisch äquivalent, nicht aber die Arylprotonen innerhalb eines Ringes. Somit werden für die Arylprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Dublett- und zwei Singulettssignale erwartet – so wie es auch beobachtet werden kann. Weiterhin besitzt das Molekül zwei chemisch verschiedene Methylengruppen, für jede können jeweils zwei Dublettsignale gefunden werden – ein Dublett für das Methylenproton in *exo*- und eines für das in *endo*-Position befindliche. Aufgrund der  $\text{C}_s$ -Symmetrie werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei Signale in Form eines Singulettss im Verhältnis 2:1:1 für die Protonen der *tert*-Butylgruppen beobachtet.

Um Anhaltspunkte für einen möglichen Mechanismus zu erhalten, bestand weiterhin ein Interesse an der Umsetzung von **1** zur entsprechenden Oxovanadium(V)-verbindung **2**, und so wurde die Reaktion in einem NMR-Rohr-Experiment wiederholt. Eine Lösung von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde mit einem 50fachen Überschuss an trockenem Sauerstoff behandelt und die Reaktion mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Direkt nach der Zugabe von Sauerstoff konnte der für **2** charakteristische Signalsatz beobachtet werden (Messung erfolgte nach 2 Stunden).

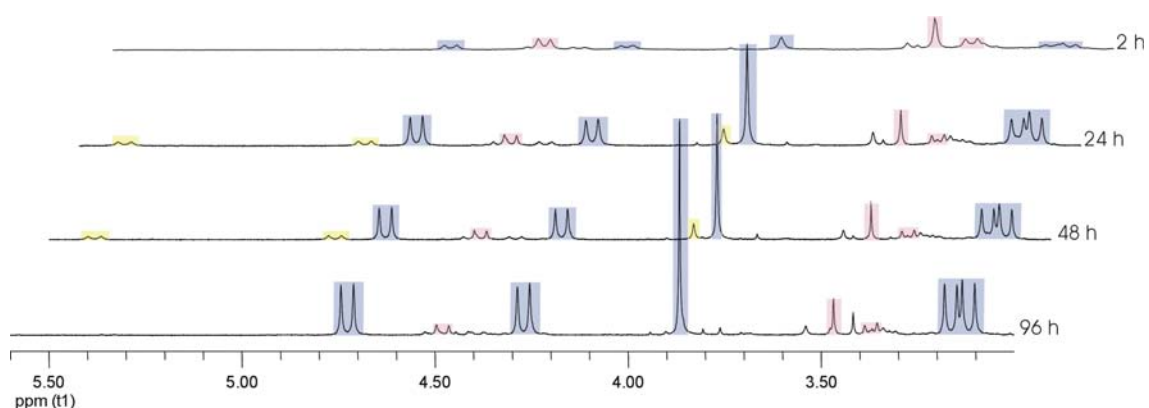
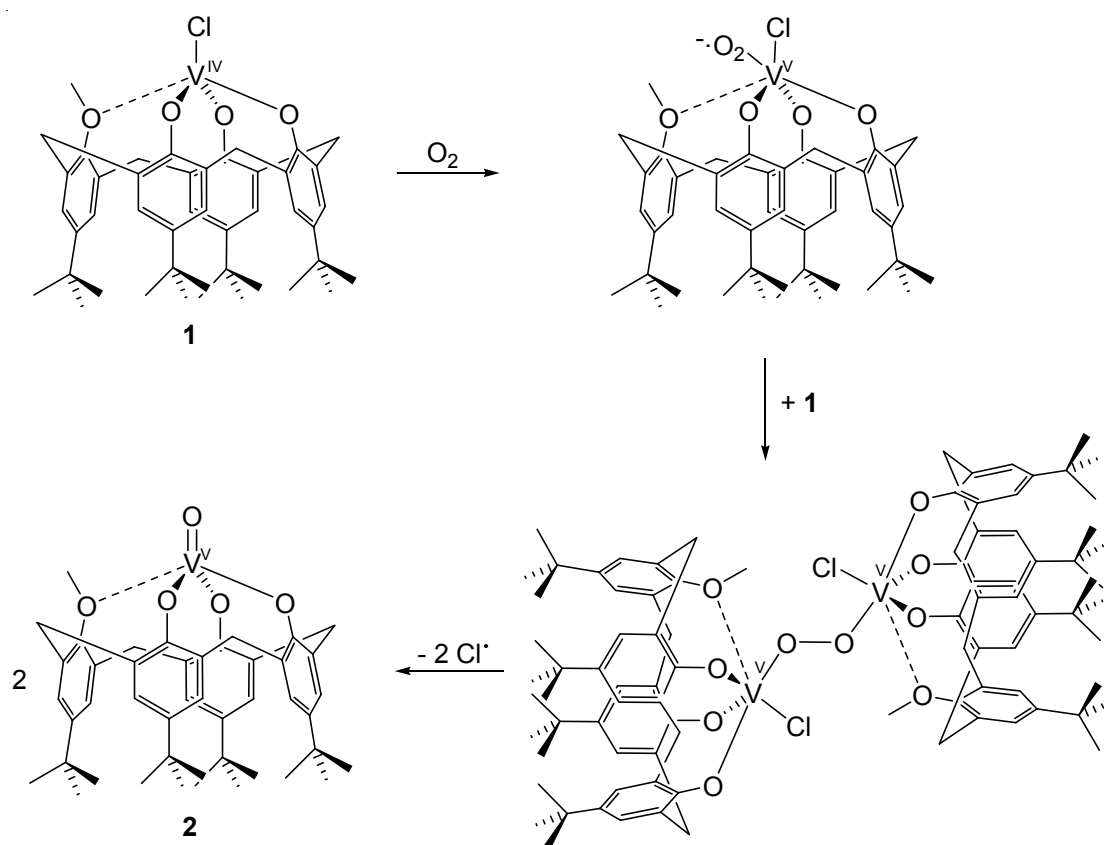


Abbildung 6: Verfolgung des Verlaufes der Umsetzung von **1** mit  $\text{O}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im NMR-Rohr-Versuch:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich der Protonensignale der Methylenbrücken und der Methoxygruppen: Signale von **2** sind blau, Signale eines Intermediates gelb und von zweifach methyliertem freien Calixaren rot unterlegt. Zwei weitere Dubletts des Intermediates, die bei höherem Feld erwartet wurden, konnten nicht zugeordnet werden. Die Signale des nicht koordinierten Liganden konnten zur Skalierung für die Integration herangezogen werden.

Die Intensität des beobachteten Signalsatzes stieg auf Kosten der breiten Signale der paramagnetischen Verbindung **1**, die zwischen 1.1 und 0.3 ppm erkennbar waren, kontinuierlich an. Als Folge der Anwesenheit des paramagnetischen Eduktes (besonders ausgeprägt im ersten, nach 2 Stunden aufgenommenen,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum) zeigen die Signale der diamagnetischen Substanzen eine deutliche Linienverbreiterung. So beträgt die Halbwertsbreite des Singulettsignals der Protonen der Methoxygruppe bei 3.87 ppm (bzw. des Dublettsignals der Methylenprotonen bei 4.73 ppm) im ersten, nach 2 Stunden aufgenommenen Spektrum 4.8 Hz (bzw. 5.6 Hz) und im letzten Spektrum nach 96 Stunden nur noch 1.5 Hz (2.2 Hz). Die Reaktion war nach insgesamt vier Tagen abgeschlossen. Während dieser Zeit trat ein diamagnetisches Reaktionsintermediat (Abbildung 6, gelb unterlegt) auf, welches den Liganden  $^{\text{Me}}\text{CA}[4]$  enthielt und am Ende der Reaktion nicht mehr nachweisbar war. Wie wird **2** ausgehend von **1** und Sauerstoff gebildet? Bei dem einleitenden Schritt handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine end-on Koordination von  $\text{O}_2$  am lewissauren  $\text{V(IV)}$ -Zentrum, so dass eine  $(\eta^1\text{-O=O})\text{ClV(IV)}$ -Einheit gebildet wird (Schema 52).



Schema 52: Plausibler Mechanismus der Reaktion von **1** mit  $\text{O}_2$  zu **2**.



Anschließend sollten durch Übertragung eines Elektrons vom Vanadiumatom auf den Oxoliganden ein Vanadium(V)-superoxid gebildet werden. Der nächste Schritt besteht vermutlich aus der Reaktion mit einem zweiten Molekül **1** wodurch eine verbrückende Peroxideinheit gebildet wird. Für eine Reaktion zu **2**, müsste nun die O–O-Bindung homolytisch gespalten werden.

Da sich die Vanadiumatome bereits in ihrer höchsten Oxidationsstufe befinden, können sich aus der V–O–O–V-Einheit zwei V=O-Gruppen bilden, wenn je ein weiteres Elektron bereitgestellt wird. Außerdem muss der Chloroligand das Molekül verlassen. Mit der Eliminierung eines Chlor-Radikals, das dann ein H-Atom vom Lösungsmittel abstrahiert, wären beide Teilschritte erklärbar. Um diese Möglichkeit zu testen, wurde die Reaktion zunächst in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  wiederholt. Gebildeter Chlorwasserstoff würde dann von  $\text{PMe}_3$  abgefangen und das resultierende Phosphonium-Kation könnte leicht mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR identifiziert werden. Allerdings verhielt sich das ganze System in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  anders, so dass keine Schlussfolgerungen getroffen werden konnten (es bildete sich  $\text{O=PMe}_3$ , aber die aktive Spezies muss nicht **2** gewesen sein). Natürlich besteht die Möglichkeit, dass nicht Chloratome, sondern Chloridionen im letzten Schritt der Reaktionsfolge eliminiert werden. Dann würden zwar Elektronen von außen zugeführt werden müssen, doch die Zersetzung eines Calixarenmoleküls könnte Reduktionsäquivalente für viele Vanadiumatome bieten. Nach der Umsetzung von **1** mit Sauerstoff in Acetonitril und Extraktion von **2** mit Hexan blieb eine geringe Menge eines farblosen Feststoffes zurück. Dieser konnte positiv auf Chlorid getestet werden und enthielt eine organische Substanz, die sich vom Calixaren ableiten lässt, wie durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte – es war jedoch nicht möglich, diese Substanz genauer zu identifizieren.

Eine weitere Variante muss in Erwägung gezogen werden: Wenn die dinukleare Peroxo-Spezies imstande wäre, Chloratome auf noch nicht umgesetzte Moleküle der Verbindung **1** zu übertragen, könnte der im Schema 52 gezeigte Mechanismus ohne die Generierung freier Chlor-Radikale auskommen. Statt dessen würde  $[\text{MeCA}[4]\text{VCl}_2]$  entstehen, dass durch Hydrolyse zu **2** und  $\text{HCl}$  reagieren würde. Die Reaktion wurde jedoch unter inerten Bedingungen durchgeführt, so dass Hydrolyse eigentlich ausgeschlossen werden kann. Da es aber schwierig ist, diesbezüglich absolut sicher zu sein, sollte diese Hypothese getestet werden. Dazu war die Synthese einer weiteren Verbindung erforderlich.

### 3.1.3 (Methyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)triphenylsilanolatovanadium(IV)

In einer Salzmetathesereaktion wurde **1** mit NaOSiPh<sub>3</sub> in THF zur Reaktion gebracht. Unter Eliminierung von NaCl bildete sich das Vanadium-Silanolat [<sup>Me</sup>CA[4]-V(OSiPh<sub>3</sub>)], **3**. Nach dem Einengen zur Trockne und Extraktion des Rohproduktes mit Hexan kristallisierte die paramagnetische Verbindung **3** in Form von dunkelroten Nadeln (Ausbeute 74%) aus, die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt.

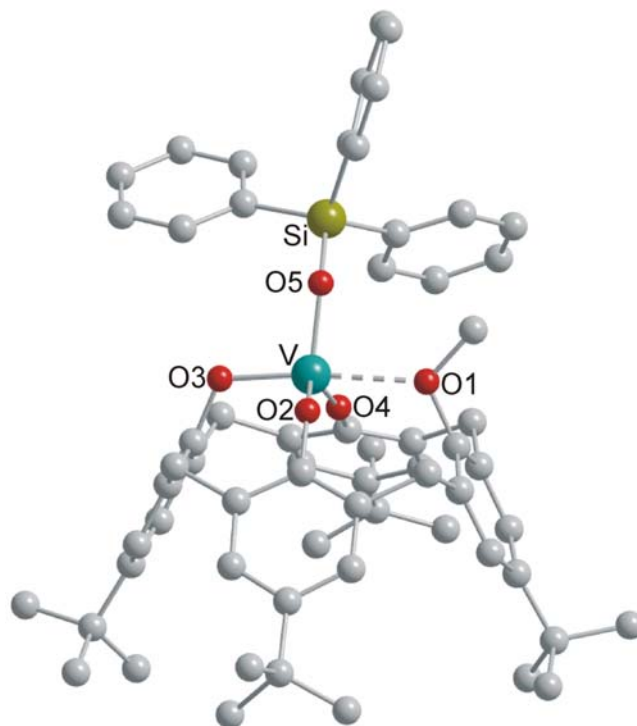


Abbildung 7: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Elementarzelle enthält zwei voneinander unabhängige Moleküle mit sehr ähnlichen Bindungslängen und -winkeln; für die Diskussion der Bindungsparameter wurde eines der Moleküle ausgewählt. Wie in Tabelle 6 zu erkennen, ist die koordinative Umgebung des Vanadiumzentrums in Verbindung **3** der in Verbindung **1** sehr ähnlich. Wie auch in **1** liegt das Metallzentrum in der Oxidationsstufe +4 vor. Das Vanadiumatom besitzt eine verzerrte trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung ( $\tau = 0.67$ ). Wie schon für Verbindung **1** diskutiert, sind auch hier die Bindungswinkel V–O2–C<sub>Ar</sub> (145.8(3)°) und V–O4–C<sub>Ar</sub> (168.8(4)°) sehr groß, so dass das Vorhandensein von  $\pi$ -Bindungsanteilen angenommen werden kann. Der V–O5–Si-Bindungswinkel (146.6(2)°) befindet sich im erwarteten Bereich für eine V–O–SiPh<sub>3</sub>-Einheit.<sup>[204]</sup> Die Koordinationsumgebung am Siliziumatom ist tetraedrisch.

Tabelle 6: Vergleich ausgewählter Bindungsparameter von **1** und **3** im Kristall.

Bindungslängen [Å]	<b>1</b>	<b>3</b>
V-O1	2.324(2)	2.325(4)
V-O2	1.759(3)	1.756(4)
V-O3	1.825(2)	1.844(4)
V-O4	1.767(3)	1.790(4)
V-Cl	2.2327(11)	-
V-O5	-	1.807(3)
O5-Si	-	1.639(4)
d V-(Cl,O2,O4)	0.2256(7)	-
d V-(O2,O4,O5)	-	0.2229(13)
Bindungswinkel [°]	<b>1</b>	<b>3</b>
V-O1-C <sub>Ar</sub>	117.5(2)	117.5(2)
V-O2-C <sub>Ar</sub>	156.1(2)	156.1(2)
V-O3-C <sub>Ar</sub>	115.6(2)	115.6(2)
V-O4-C <sub>Ar</sub>	152.8(2)	152.8(2)
V-O5-Si	-	146.6(2)
O1-V-O3	172.32(9)	172.3(2)
O2-V-O4	136.11(13)	132.1(2)

Abbildung 8 zeigt, dass der Kelch der Verbindungen **1** und **3** nicht gleichmäßig geformt ist. Während der Calixarenligand in Verbindung **1** eine *elliptische* Konformation einnimmt, in welcher sich zwei gegenüberliegende Arylringe nahezu parallel zueinander anordnen und das andere Paar aus dem Kelch herausspreizt, klappt in Verbindung **3** nur ein Arylring (O4–Ar) aus dem ansonsten relativ symmetrischen Kelch heraus. Dadurch ähnelt die Konformation von **3** eher der *paco*-Konformation, auch wenn die V–O4–Ar-Einheit nicht in den Kelch hineinweist.

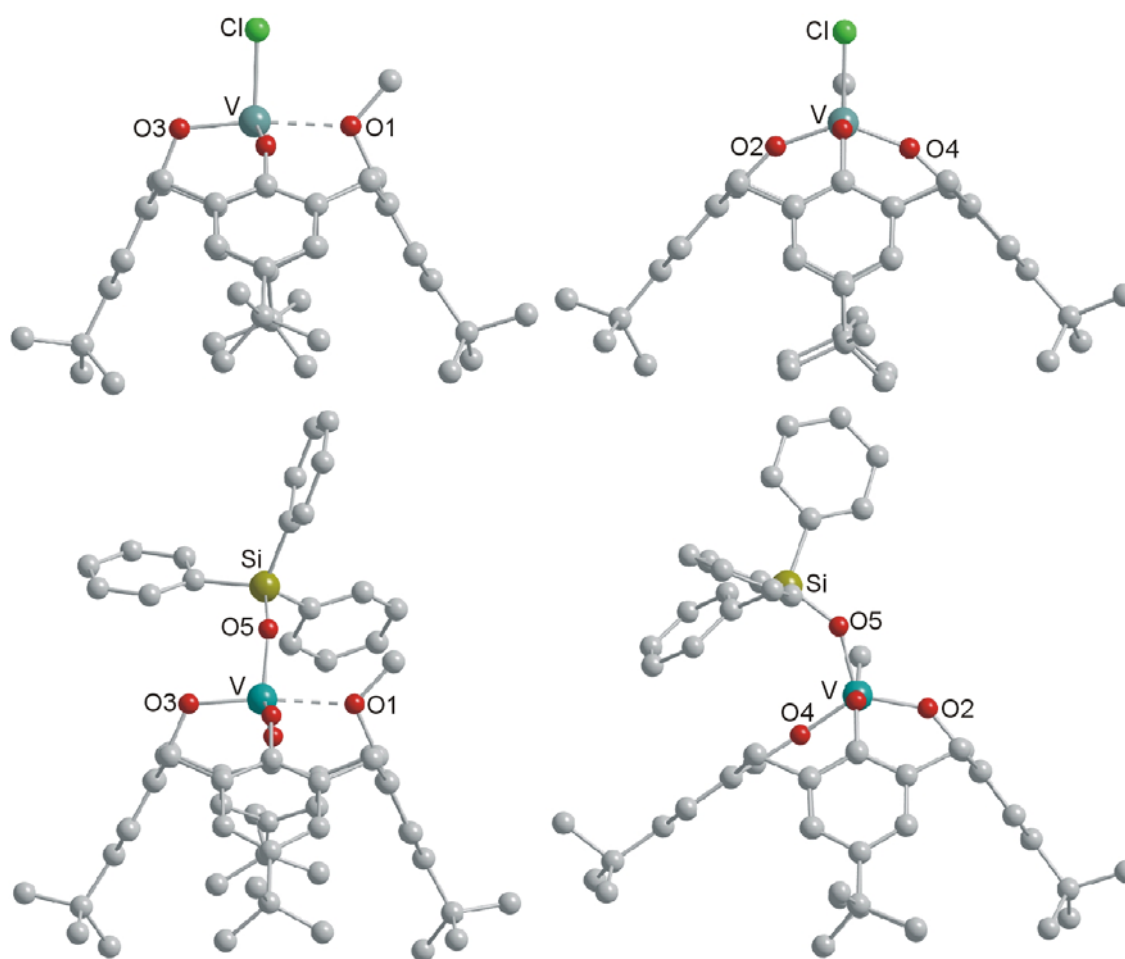


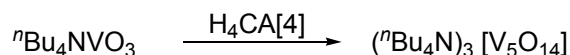
Abbildung 8: **1** in der cone-Konformation (oben), **3** in angelegter paco-Konformation (unten). Gezeigt werden jeweils zwei Seitenansichten, die sich durch Drehung des Kelches um 90° voneinander unterscheiden.

Um zu prüfen, ob auch **3** als Edukt für die Synthese von Verbindung **2** dienen kann, wurde **3** in einem NMR-Rohr-Experiment mit Disauerstoff umgesetzt. Wie im Fall von Verbindung **1** stieg die Intensität der charakteristischen Signale von **2** bis ein vollständiger Umsatz erreicht war. Im Gegensatz zu zwei Chloroliganden würden zwei  $\text{Ph}_3\text{SiO}$ -Liganden kaum genügend Platz an einem  $[\text{MeCA}[4]\text{V}]$ -Fragment finden, so dass ein Mechanismus unter zwischenzeitlicher Bildung von  $[\text{MeCA}[4]\text{V}(\text{OSiPh}_3)_2]$  von vornherein ausgeschlossen werden kann. Entsprechend erscheint ein analoger Mechanismus für das Chloro-System – vor dem Hintergrund, dass er zudem die Anwesenheit von Wasser aus ungeklärter Quelle voraussetzt – nun um so unwahrscheinlicher. Berücksichtigt man weiterhin, dass die Bildung von  $\text{Ph}_3\text{SiO}$ -Radikalen energetisch ungünstiger ist, als die Bildung von  $\text{Cl}$ -Radikalen (zum Vergleich: die Bindungsdissoziationsenergie von  $\text{H}_3\text{SiO-H}^{[205]}$  ist mit  $122.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  größer als die von  $\text{HCl}^{[206]}$ ,  $103.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), erscheint der Mechanismus, welcher die Eliminierung von Radikalen beinhaltet, ebenfalls

nicht plausibel. Daher ist der Vorschlag, nach dem der Chloroligand bzw. der  $\text{Ph}_3\text{SiO}$ -Ligand den zugehörigen Peroxokomplex als anionische Spezies verlassen – nach Reduktion durch eine externe Elektronenquelle – vorzuziehen.

### 3.1.4 [*p*-tert-Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)]<sup>−</sup>

Die Synthese eines Metallcalixarenkomplexes aus einem Metalloxid war zu Beginn dieser Arbeit noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Da sich *n*-Butylammoniumvanadat für die Synthese anderer Oxovanadium(V)-komplexe als geeignetes Edukt erwiesen hat<sup>[207]</sup>, sollte es zur Synthese einer Verbindung mit einer  $\text{O}=\text{V}(\text{V})$ -Einheit, die in der tetragonalen Koordinationsumgebung eines Calixarenliganden eingebettet ist, eingesetzt werden. Dazu wurde es zunächst mit  $\text{CA}[4]\text{H}_4$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 53).



Schema 53: Umsetzung von  ${}^n\text{Bu}_4\text{NVO}_3$  zu  $[{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{V}_5\text{O}_{14}]$  in Gegenwart von  $\text{CA}[4]\text{H}_4$ .

Diese Reaktion führte nach der Aufarbeitung zu einer hellgelben Substanz, die nach Untersuchung der Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung an einem Einkristall als das fünfkernige Vanadat identifiziert werden konnte (Abbildung 9).

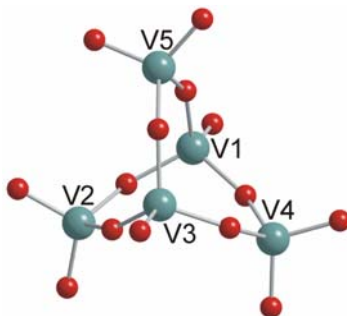
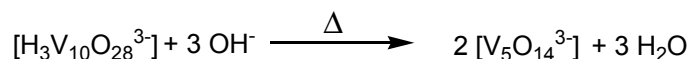


Abbildung 9: Die DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur des Trianions von  $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{V}_5\text{O}_{14}]$ . Auf die Darstellung der Kationen und der co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

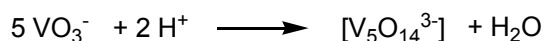
Diese Verbindung wurde bereits 1989 von DAY et al.<sup>[208]</sup> beschrieben, es handelte sich damals um einen neuen Strukturtyp für Polyoxometallate: In ihnen ist ein aus fünfecken verknüpften Tetraedern bestehender Käfig eines Polyoxovanadattrianions enthalten; dieser Strukturtyp wird auch bei Hauptgruppen-Polyoxoanionen beobachtet. Die

Synthese war ausgehend von  $[\text{H}_3\text{O}_{10}\text{V}_{28}]^{3-}$  durch Umsetzung mit Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid erfolgt (Schema 54).



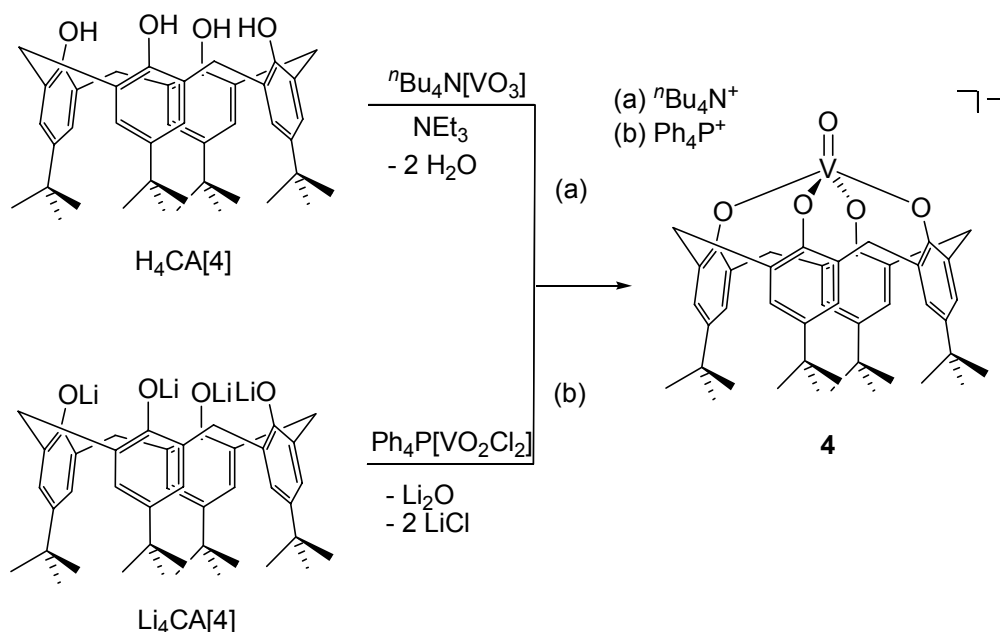
Schema 54: Synthese von  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{V}_5\text{O}_{14}]$  nach DAY et al..<sup>[208]</sup>

Es ist bekannt, dass bei Zusatz von Säure zu Vanadatlösungen eine Kondensation unter Wasserabspaltung erfolgt. Die Acidität der phenolischen Protonen des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens ist stark vom umgebenden Medium abhängig. So wird für CA[4]H<sub>4</sub> in Wasser in der Literatur<sup>[209]</sup> ein  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 4.11 angegeben, womit CA[4]H<sub>4</sub> deutlich acider ist als Phenol, das einen  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von 10.0 besitzt. In Acetonitril weisen beide Verbindungen einen wesentlich größeren  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert auf: Er beträgt für CA[4]H<sub>4</sub> 19.06 und für Phenol 26.6, das heißt das Calixaren zeigt wiederum eine stärker ausgeprägte Acidität. Offensichtlich begünstigt die Anwesenheit der aciden OH-Gruppen von CA[4]H<sub>4</sub> die Aggregation des Metavanadates und führt über Kondensationsreaktionen unter Abspaltung von Wasser zu  $[\text{V}_5\text{O}_{14}^{3-}]$  (Schema 55).



Schema 55: Säureinduzierte Kondensation von  $\text{VO}_3^-$ .

Daher erschien es Erfolg versprechend, diese Art der Reaktivität durch Anwesenheit einer Base zu verhindern. Im folgenden Versuch wurde die Reaktion in Gegenwart von Triethylamin als Base wiederholt, was in der Tat zur Bildung des erwünschten Produktes  ${}^n\text{Bu}_4\text{N}[\text{CA}[4]\text{V}=\text{O}]$  ( ${}^n\text{Bu}_4\text{N}$  **4**) in guten Ausbeuten (89%) führte (Schema 56a). Es stellte sich als schwierig heraus, die Verbindung von nicht umgesetztem CA[4]H<sub>4</sub> zu reinigen. Eine analysenreine Probe konnte durch mehrfaches Umkristallisieren in Dichlormethan erhalten werden, wenn auch größere Verluste in der Ausbeute in Kauf zu nehmen waren.



Schema 56: Synthese von  $[(p\text{-tert-Butylcalix}[4]\text{aren})\text{oxovanadat}(\text{V})]^-$  **4**.

Alternativ konnte das Komplexanion **4** ausgehend von  $[\text{CA}[4]\text{Li}_4]$ , welches aus  $\text{CA}[4]\text{H}_4$  und Lithiumnaphthalenid erhalten wurde, hergestellt werden: Die Reaktion mit Tetraphenylphosphoniumdichlorodioxovanadat,  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$ , verlief unter Eliminierung von  $\text{LiCl}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  und ergab  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{CA}[4]\text{V}=\text{O}]$  ( $^{\text{Ph}_4\text{P}}$ **4**) (Schema 56b) wie durch eine mittels Röntgenbeugungsexperimenten an einem Einkristall erhaltene Molekülstruktur nachgewiesen wurde (Abbildung 10). Später zeigte sich, dass anstelle des lithiierten Liganden auch das protonierte *p-tert-Butylcalix*[4]aren in Gegenwart einer Base wie  $\text{Et}_3\text{N}$  eingesetzt werden kann. Die Verwendung des Dichlorodioxovanadates mit einem anderen Kation ist ebenfalls möglich. So konnte die Synthese auch mit Tetra-*n*-butylphosphoniumdichlorodioxovanadat,  $^n\text{Bu}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$ , erfolgreich durchgeführt und  $^n\text{Bu}_4\text{P}$ **4** erhalten werden. Durch die Wahl des Kations wird die Löslichkeit der verschiedenen Salze von **4** stark beeinflusst. Das Tetraphenylphosphoniumkation als Gegenion erwies sich als sehr praktisch, da  $^{\text{Ph}_4\text{P}}$ **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  sehr gut löslich ist, in allen anderen Lösungsmitteln hingegen nicht oder nur schlecht. Folglich wird die Reinigung des Produktes stark vereinfacht.

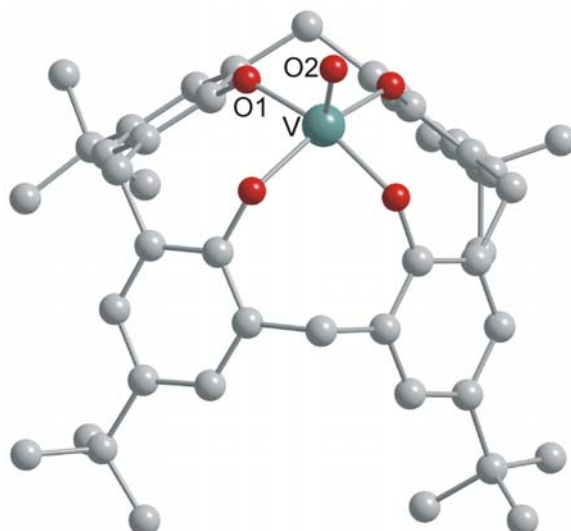


Abbildung 10: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **4**. Das Kation ( $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), alle Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse belegt, dass wie erwartet die Oxovanadiumgruppe symmetrisch von dem  $\text{O}_4$ -Donorsatz umgeben ist;  $\text{Ph}_4\text{P}^+ \mathbf{4}$  stellt damit die erste Modellverbindung für eine derartige Umgebung des Vanadiums auf einer oxidischen Oberfläche dar. Für analoge Verbindungen des Molybdäns<sup>[143, 164]</sup> und des Wolframs<sup>[165, 210]</sup> ist eine derartige Struktur bereits beschrieben worden. Da diese Metalle dort sechswertig vorliegen, handelt es sich in diesen Fällen um neutrale Verbindungen. Das Vanadiumatom in **4** liegt in seiner höchsten Oxidationsstufe, +5, vor. Der Kelch von  $\text{Ph}_4\text{P}^+ \mathbf{4}$  enthält ein Molekül Dichlormethan, und die Koordinationssphäre des Vanadiumatoms kann als nahezu ideal quadratisch pyramidal angesehen werden: Da eine vierzählige kristallographische Drehachse durch die V–O1-Bindung verläuft, sind alle V–O<sub>Ar</sub>-Bindungen gleich lang (1.8858(4) Å). Das Vanadiumatom ist jedoch nicht in der durch die vier Sauerstoffatome des Calixarens aufgespannten quadratischen Fläche lokalisiert, sondern befindet sich 0.3690(5) Å oberhalb dieser Fläche.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $\text{Ph}_4\text{P}^+ \mathbf{4}$ .

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V–O1	1.8858(4)	V–O1–C <sub>Ar</sub>	133.144(12)
V–O2	1.5917(8)	O1–V–O1'	157.430(9)
d V–O <sub>4</sub>	0.3690(5)		

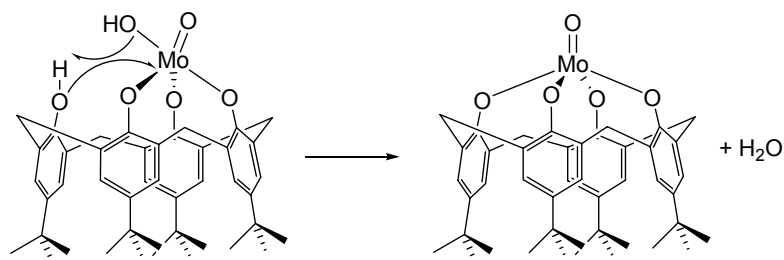


Die Länge der terminalen V–O<sub>2</sub>-Bindung (1.5917(8) Å) ist der von Verbindung **2** (1.598(5) Å) ähnlich. Hingegen sind die anderen V–O-Bindungen etwas länger als die vergleichbaren Bindungen in **2** (1.793(5), 1.811(6) und 1.825(5) Å), was vermutlich auf die Anwesenheit von vier gleichberechtigten basalen Liganden anstelle von drei Liganden und einem schwach koordinierenden zurückzuführen ist.

Ausgehend von den NMR-spektroskopischen Daten besitzt **4** in Lösung die gleiche Struktur wie im kristallinen Zustand. Für die Protonen der *tert*-Butylgruppen und die Protonen der aromatischen Einheiten wurde je ein Signal in Form eines Singulett, für die Methylenprotonen zwei Dublettsignale beobachtet. Das entspricht exakt den Erwartungen für ein Molekül mit C<sub>4</sub>-Symmetrie. Im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum erscheint jeweils ein Singulettsignal bei –268 ppm für <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N **4** in CDCl<sub>3</sub> bzw. bei –297 ppm für Ph<sub>4</sub>P **4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, damit ist das Signal – verglichen mit dem der neutralen Verbindung **2** (–352 ppm) – zu tieferem Feld verschoben. Als Ursache für die Tieffeldverschiebung des Signals von **4** im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum ist die starke Bindung des vierten Phenolat-Sauerstoffatoms an das Vanadiumatom anzusehen, welche eine zusätzliche Abschirmung des Metallzentrums bewirkt.

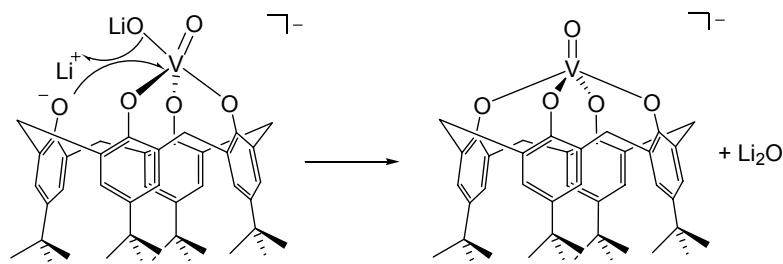
<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N **4** und Ph<sub>4</sub>P **4** sind vergleichsweise stabile Verbindungen, welche für kurze Zeit auch an Luft gehandhabt werden können. **4** reagiert nicht mit PMe<sub>3</sub> oder Alkoholen wie Methanol und Ethanol und ist als Feststoff stabil gegenüber Wasser.

Im Normalfall ist nicht mit der Abspaltung einer Oxogruppe aus [VO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>–</sup> zu rechnen; daher bleibt die Frage, wie diese erfolgt ist. Die Arbeitsgruppe um T. HANNA<sup>[143]</sup> hat bei der Umsetzung von KCA[4]H<sub>3</sub> mit MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ebenfalls den Verlust einer Oxofunktion beobachten können. Sie vermutete als entscheidenden Schritt die Übertragung eines Protons auf einen der Oxoliganden, gefolgt von einem Angriff der letzten, noch ungebundenen Phenoxygruppe auf das Molybdänatom unter Ausbildung einer Bindung und gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Wasser (Schema 57).



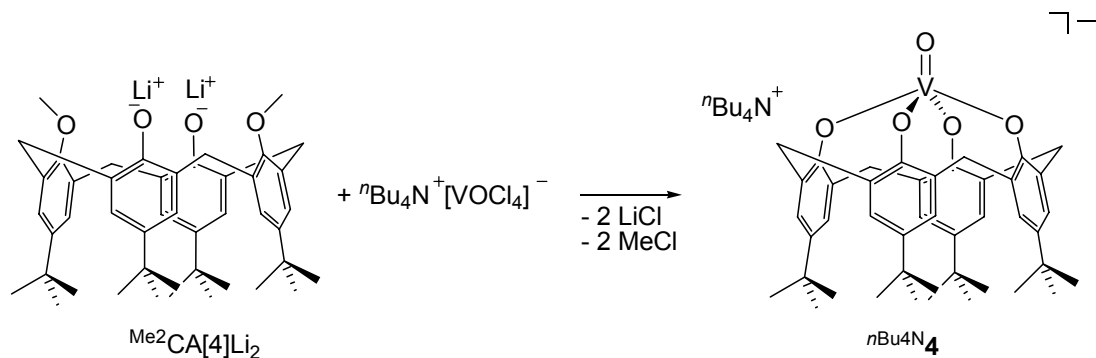
Schema 57: Abspaltung eines Oxoliganden unter Freisetzung von Wasser.<sup>[143]</sup>

Zwar wurde in der Synthese von  $^{Ph_4P}4$  das Calixaren zumeist in lithiiertem Form eingesetzt, den Verlauf der Abspaltung des Oxoliganden kann man sich aber in gleicher Weise vorstellen. Anstelle von Wasser entstünde bei dieser Reaktion  $Li_2O$  (Schema 58).



Schema 58: Mechanismus der Abspaltung eines Oxoliganden bei der Bildung von  $^{Ph_4P}4$ .

Schließlich wurde für die Synthese von Salzen mit dem Anion von **4** noch eine weitere, unerwartete Alternative gefunden: Durch Umsetzung von zweifach methyliertem, zweifach lithiiertem *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren mit  $nBu_4N[VOCl_4]$  wurde ebenfalls  $^{nBu_4N}4$  erhalten (Schema 59). Während der Umsetzung werden vermutlich zwei Äquivalente  $LiCl$ , sowie – durch Vanadium-vermittelte Etherspaltung – zwei Äquivalente Methylchlorid gebildet. Die Verbindung konnte in mäßiger Ausbeute von 53% isoliert und mittels und NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die analytische Reinheit wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.



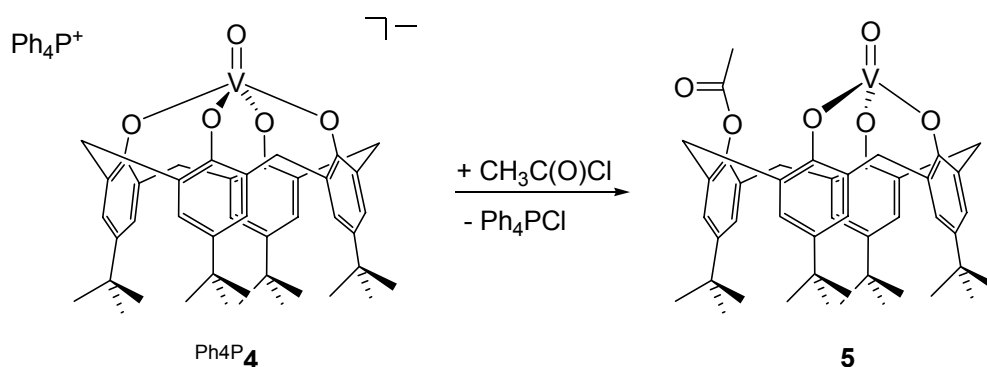
Schema 59: Synthese von  $^{nBu_4N}4$  aus  $Me_2CA[4]Li_2$  und Tetra-*n*-butylammonium-tetrachloroxovanadat.

Für vergleichende Reaktivitätsstudien war es entscheidend, einen neutralen Oxovanadium(V)-calixarenkomplex untersuchen zu können. Die in Kapitel 3.1.2 diskutierte Verbindung **2** könnte geringe Mengen an Verunreinigungen von Vanadium(IV)-komponenten enthalten, deren Reaktionsverhalten unbekannt ist und die somit möglicherweise zu einer Verfälschung der Ergebnissen katalytischer Aktivitätsuntersuchungen führen.

Für die Herstellung von **X (2)** nach FLORIANI et al. werden hingegen fünf Syntheseschritte benötigt, außerdem führt diese nur mit geringen Ausbeuten zu dem gewünschten Produkt. Daher erschien die Synthese eines leichter zugänglichen Derivates angeraten, bei dessen Herstellung die Entstehung anderer Vanadiumkomponenten aufgrund des Syntheseweges ausgeschlossen werden kann, oder sich derartige Verunreinigungen im Zuge der Aufarbeitungen vom Produkt vollständig abtrennen lassen.

### 3.1.5 (Acetyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)oxovanadium(V)

Ausgehend von  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  **4** konnte ein neutraler Komplex in einfacher Synthese sauber hergestellt werden. Die Zugabe von Acetylchlorid zu einer Lösung von  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  **4** in Dichlormethan bei Raumtemperatur führte unter Ausfällung von  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  zur Bildung von  $[\text{AcO}]\text{CA}[4]\text{V}=\text{O}$  (**5**) (Schema 60).



Schema 60: Synthese von Verbindung **5** ausgehend von  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  **4** durch Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{C(O)Cl}$ .

Nach Extraktion des Rohproduktes mit Hexan konnte das Produkt in kristalliner Form analysenrein in 89%iger Ausbeute erhalten werden. Die Struktur von **5** im Kristall ist in Abbildung 11 zu sehen. Während die Geometrie um das Vanadiumatom in der sehr ähnlichen Verbindung **2** als annähernd trigonal bipyramidal beschrieben werden kann, liegt im Falle von **5** eine tetraedrische Koordination durch die Atome O2, O3, O4 und O5 vor. Die Summe der Innenwinkel der trigonalen Grundfläche (O2–V–O3, O3–V–O4, O4–V–O2 = 328.9°) entspricht nahezu der Innenwinkelsumme eines idealen Tetraeders (328.2 °).

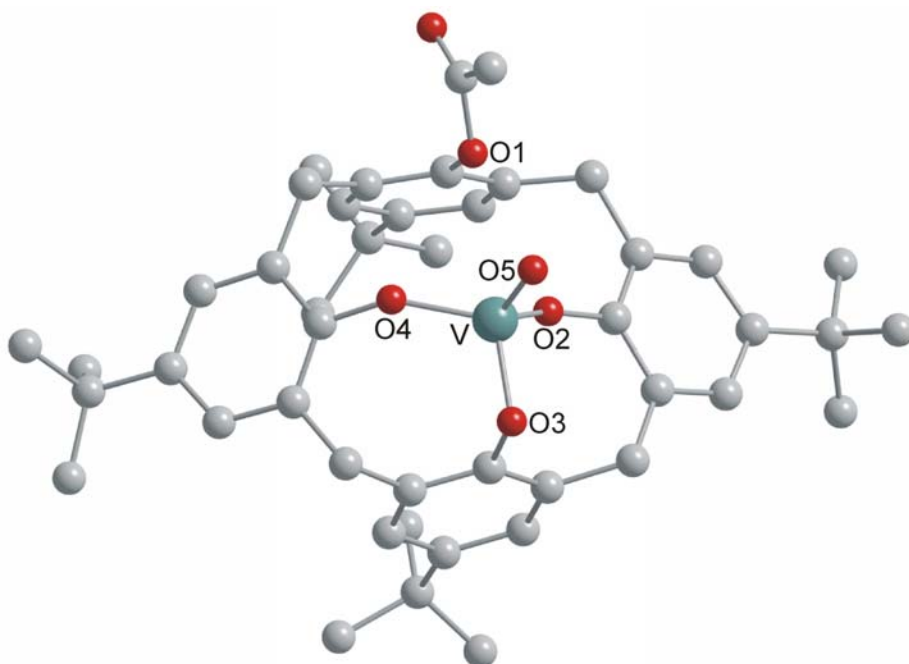


Abbildung 11: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **5** im Kristall. Alle Wasserstoffatome und die Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Der größte Unterschied zwischen **2** und **5** besteht in den Abständen der Methoxy- bzw. Acetylgruppe des Liganden zum Vanadium. Während das Sauerstoffatom der Methoxygruppe in **2** am Vanadiumatom koordinativ bindet (2.244(6) Å), liegt in Verbindung **5** keine bindende Wechselwirkung mit dem Sauerstoffatom der Acetylgruppe vor: Die Summe der van der Waals-Radien (1.52 Å (O) + 1.34 Å (V) = 2.86 Å) ist kleiner, als der Abstand zwischen O1 und V (3.040(2) Å) im Kristall. Die Längen der O=V-Bindungen liegen für beide Moleküle in der gleichen Größenordnung, indes sind die Bindungen zu den Phenoxysauerstoffatomen in **5** etwas kürzer (1.753(2), 1.798(2) und 1.785(2) Å) als in **2** (1.793(5), 1.811(6) und 1.825(5) Å). Dies lässt sich durch die fehlende zusätzliche Donorfunktion in **5** erklären.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von Verbindung **5**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O1	3.040(2)	V-O2-C <sub>Ar</sub>	154.0(2)
V-O2	1.753(2)	V-O3-C <sub>Ar</sub>	106.5(2)
V-O3	1.798(2)	V-O4-C <sub>Ar</sub>	145.5(2)
V-O4	1.785(2)		
V-O5	1.596(2)	Σ =(V,O2,O3,O4)	328.9

Wie auch schon im Falle von **2** beobachtet, nimmt der Calixarenligand auch in **5** eine *paco*-Konformation ein.

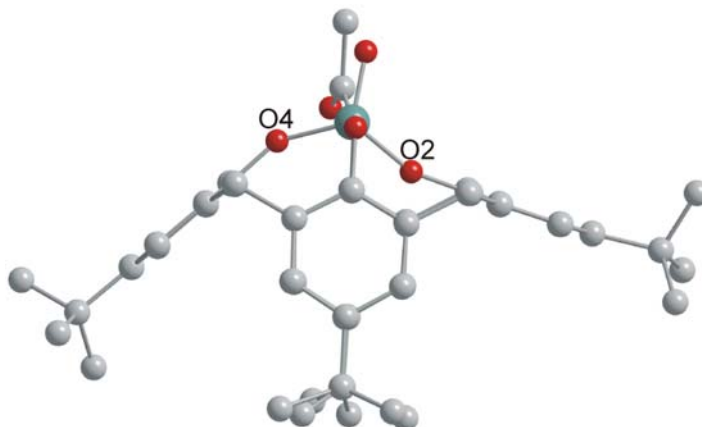
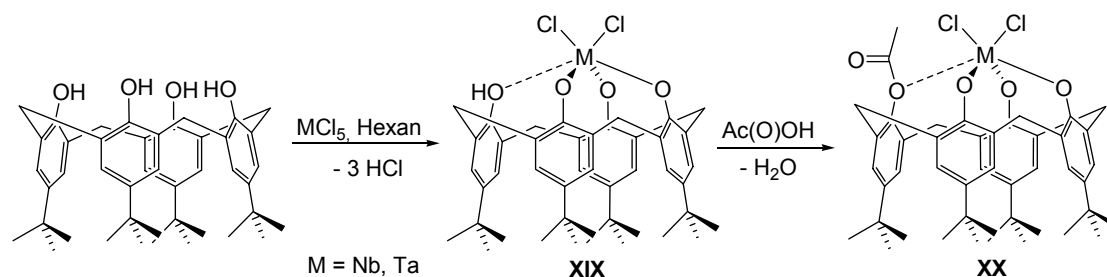


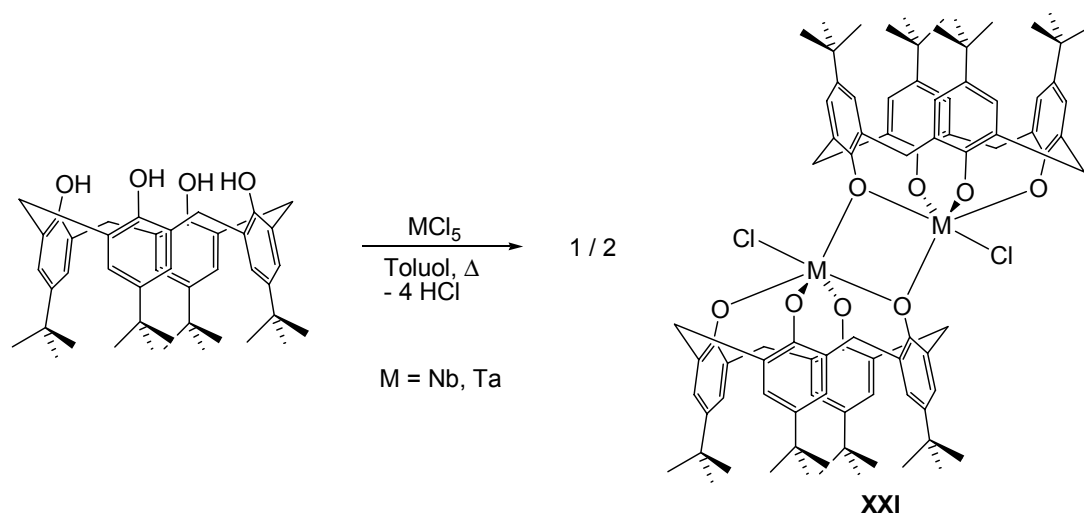
Abbildung 12: Verbindung **5** kristallisiert in der *paco*-Konformation.

FLORIANI et al.<sup>[158]</sup> berichteten bereits 1990 über Calixarenverbindungen von Metallen der 5. Gruppe mit einfach acetyliertem Calixarenliganden. Aufgrund fehlender Molekülstrukturen und Elementaranalyse-Ergebnisse ist es jedoch schwierig zu beurteilen, wie zuverlässig die Identifizierung der postulierten Verbindungen ist und wie hoch der Reinheitsgrad war. Durch Umsetzung von *p-tert*-Butylcalix[4]aren mit Niobpentachlorid war eine kristalline Substanz erhalten und ausschließlich mittels <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert worden. Als Produkt wurde der (Triphenolato-*p-tert*-butylcalix[4]aren)dichloroniob(V)-komplex (<sup>Nb</sup>**XIX**) postuliert, der durch Umsetzung mit Essigsäure zu (Acetyl-*p-tert*-butylcalix[4]aren)dichloroniob(V) (<sup>Nb</sup>**XX**) reagieren soll (Schema 61). Wurde Tantalpentachlorid mit *p-tert*-Butylcalix[4]aren in Gegenwart von Essigsäure zur Reaktion gebracht, sollte Verbindung <sup>Ta</sup>**XX** erhalten werden. Eine Synthese des Tantalkomplexes <sup>Ta</sup>**XIX**, zur anschließenden Umsetzung mit CH<sub>3</sub>C(O)Cl, wurde nicht beschrieben. Kristallstrukturanalysen von **XIX** und **XX** wurden nicht durchgeführt.



Schema 61: Synthese von Acetyl-substituierten Calixarenkomplexen von Metallen der Gruppe 5.<sup>[158]</sup>

Lediglich für Substanz <sup>Ta</sup>**XX** stehen spektroskopische bzw. analytische Daten zur Verfügung: Neben den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten, gibt die im IR-Spektrum auftretende  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ) Hinweis auf die Entstehung von <sup>Ta</sup>**XX**. Im Jahr 1997 berichteten FLORIANI et al.<sup>[160]</sup> von Umsetzungen der Pentachloride des Niobs und des Tantals mit *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren in siedendem Toluol, die zur Bildung der dimeren Komplexe  $[\text{CA}[4]\text{MCl}]_2$ , **XXI**, (Schema 62) führen. Die Komplexe **XXI** wurden spektroskopisch untersucht und konnten zudem durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen identifiziert werden.



Schema 62: Umsetzung von  $\text{MCl}_5$  ( $M = \text{Nb, Ta}$ ) mit Calix[4]aren.<sup>[160]</sup>

Vor diesem Hintergrund darf angenommen werden, dass es sich bei dem Produkt der zuvor beschriebenen Reaktion von  $\text{CA}[4]\text{H}_4$  mit  $\text{TaCl}_5$  (Schema 61), für das nach unzureichender Charakterisierung die Struktur **XIX** vorgeschlagen worden war, ebenfalls um **XXI** handelte. Unklar wäre dann allerdings, wie ausgehend von **XXI** bei der Umsetzung mit Essigsäure <sup>Ta</sup>**XX** entsteht. Andererseits ist es denkbar, dass sich zu-

nächst **XIX** bildet und erst bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von HCl zu **XXI** weiterreagiert.

Die im IR-Spektrum der Verbindung  $^{Ta}\text{XX}$  zugeordnete  $\nu(\text{C=O})$ -Bande erscheint mit  $1672\text{ cm}^{-1}$  bei deutlich kleinerer Wellenzahl als die entsprechende Bande von **5** ( $1751\text{ cm}^{-1}$ ). Da die Lage der  $\nu(\text{C=O})$ -Bande im IR-Spektrum von Essigsäurephenylester mit  $1760\text{ cm}^{-1}$  kaum von derjenigen der entsprechenden Bande von **5** abweicht, bestätigt sich die Abwesenheit einer koordinativen Wechselwirkung der acetylierten Phenoxygruppe mit dem Vanadiumatom im Feststoff. Im Gegensatz dazu kann aufgrund der Verschiebung der  $\nu(\text{C=O})$ -Bande in  $^{Ta}\text{XX}$  zu niedrigeren Wellenzahlen von einer Koordination des Übergangsmetallzentrums durch die acetylierte Phenoxygruppe oder sogar durch die Carbonyleinheit ausgegangen werden. In beiden Verbindungen besitzen die Metallzentren Tantal und Vanadium die gleiche Elektronenkonfiguration ( $d^0$ ). Ausgehend von der für  $^{Ta}\text{XX}$  vorgeschlagenen Struktur, müsste die Ursache für die Koordination durch die acetylierte Phenoxygruppe in der Natur der übrigen Liganden begründet liegen: Während in  $^{Ta}\text{XX}$  das Tantalzentrum vermutlich durch zwei weitere Chloroliganden koordiniert wird, trägt das Vanadium in **5** neben dem Calixaren- einen Oxoliganden.

Aufgrund der beschriebenen Unsicherheit über die Identität von Verbindung **XIX** wird auf einen vollständigen Vergleich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $^{Ta}\text{XX}$  mit dem Spektrum von **5** verzichtet. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** können drei Singulettssignale im Intensitätsverhältnis 2:1:1 für die Protonen der *tert*-Butylgruppen beobachtet werden, während für die Methylenprotonen zwei Paare von Dubletts gefunden werden. Dies deutet auf ein  $C_s$ -symmetrisches Molekül mit einer durch die  $\text{C}_{Ar}\text{--O1--Acetyl-}$  und  $\text{V=O5-}$ Gruppierungen sowie durch die gegenüberliegende phenolische Einheit ( $\text{C}_{Ar}\text{--O3}$ ) verlaufende Spiegelebene hin. Das wiederum bedeutet, dass das Molekül in Lösung die *cone*-Konformation bevorzugt, oder dass die Phenoxyliganden schnell hin- und herklappen und so ein gemittelttes NMR-Spektrum beobachtet wird. Der  $C_s$ -Symmetrie entsprechend sollten die Protonen der beiden unterschiedlichen, durch die Spiegelebene halbierten Arylringe jeweils magnetisch äquivalent sein und ein Singulettssignal pro Arylring hervorrufen. Die beiden verbleibenden Arylringe sind äquivalent, nicht aber die beiden Protonen des Arylrestes, so dass zwei Dubletts erwartet werden. Genau diese erwarteten Signale konnten beobachtet werden.

Das Signal der Methoxygruppe in **2** ( $\delta = 3.87$  ppm) erscheint im Vergleich mit dem Signal dieser Gruppe in dem nicht koordinierenden Liganden ( $\delta = 3.54$  ppm) zu tieferem Feld verschoben. Diese Verschiebung beruht auf der Entschirmung der Methoxyprotonen durch Koordination des Phenoxysauerstoffatoms an das Vanadiumatom. In gleicher Weise kann die Tieffeldverschiebung des Signals der Acetylgruppe von 2.21 ppm in Acetyl-*p-tert*-butylcalix[4]aren<sup>§</sup> um 0.3 ppm zu 2.52 ppm in Verbindung **5** interpretiert werden. Auch diese Verschiebung könnte aus einer Entschirmung der Acetylprotonen aufgrund einer Koordination des Phenoxysauerstoffatoms am Vanadiumatom in Lösung resultieren. In Verbindung **TaXX** konnte anhand der  $\nu(\text{C=O})$ -Bande im IR-Spektrum eine Wechselwirkung zwischen acetyliertem Phenoxysauerstoffatom und Metallzentrum bereits im Feststoff nachgewiesen werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **TaXX** besitzt das Singulettsignal der Acetylgruppe eine chemische Verschiebung von 2.77 ppm. Damit liegt in **TaXX** eine noch stärkere Entschirmung vor als in **5**. Die Koordination des acetylierten Phenoxysauerstoffatoms am Vanadiumatom von **5** kann somit als wesentlich schwächer ausgeprägt angesehen werden.

Die chemische Verschiebung des Singulettsignals von **5** im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum beträgt  $-460$  ppm. Das Signal erscheint damit, verglichen mit der chemischen Verschiebung von **2**, um mehr als 100 ppm zu höherem Feld verschoben. Verbindungen **2** und **5** unterscheiden sich durch die Natur des fünften Liganden. Liegt in **2** eine Koordination durch die Methoxygruppe vor, ist in **5** von einer sehr schwachen Wechselwirkung zwischen acetyliertem Phenoxysauerstoff- und Vanadiumatom auszugehen, die noch dazu nur in Lösung beobachtet werden kann. Betrachtet man die Folge **5**, **2** und **4** – ausgehend von einer annähernd tetraedrisch koordinierten Oxovanadiumgruppe in Verbindung **5**, über eine Koordination durch einen fünften Liganden in **2**, bis hin zu einer starken fünffachen Koordination in Substanz **4** – fällt eine zunehmende Entschirmung des Vanadiumatoms auf (Tabelle 9). Neben der Struktur ändern sich also auch gleichzeitig die elektronischen Eigenschaften. Der Trend der Verschiebungen ist nicht ungewöhnlich, so haben MAATTA et al.<sup>[211]</sup> am Beispiel des (*N*-Tolylimido)trichlorovanadium(V)-komplexes und REHDER<sup>[212]</sup> et al. an Beispielen von Oxovanadium(V)-verbindungen mit Halogeno- und Alkoxoliganden nach Koordination eines weiteren Liganden ebenfalls eine Tieffeldverschiebung nachweisen können.

<sup>§</sup> Ein Vergleichsspektrum des unkoordinierten Liganden konnte nach Hydrolyse von **5** aufgenommen werden.



Tabelle 9: Verschiebungen der Signale im  $^{51}\text{V}$ -NMR für die diamagnetischen mononuklearen Komplexe **2**, **4** und **5** im Vergleich mit anderen vier- und fünffach-kordinierten  $\text{V(V)}$ -Komplexen.

Verbindung / Koordinationsgeometrie	Zahl der Liganden	$\delta$ [ppm]
<b>5</b> [ $^{\text{AcO}}$ CA[4]VO] / tetraedrisch	vier (+ eins)	- 460
<b>2</b> [ $^{\text{Me}}$ CA[4]VO] / trigonal bipyramidal	fünf	- 352
<b>4</b> [CA[4]VO] $^-$ / quadratisch pyramidal	fünf (stark koordinierende)	- 297
[V(Ntol)Cl <sub>3</sub> ] <sup>[211]</sup>	vier	+ 305
[V(Ntol)Cl <sub>3</sub> (THF)] <sup>[211]</sup>	fünf	+ 374
VOCl <sub>3</sub>	vier	0
As <sub>4</sub> P <sup>+</sup> [VOCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> <sup>[212]</sup>	fünf	+50

Es gilt: Bei gleichartigen Liganden am Vanadiumatom nimmt mit zunehmender Zahl der Liganden bzw. der Bindungsstärke der Liganden die Entschirmung des Vanadiumatoms zu.<sup>[213]</sup>

Wie Verbindung **2** ist **5** relativ unempfindlich gegenüber Sauerstoff, aber hydrolyseempfindlich. Unter Inertbedingungen ist die Substanz auch in Lösung lange Zeit stabil.

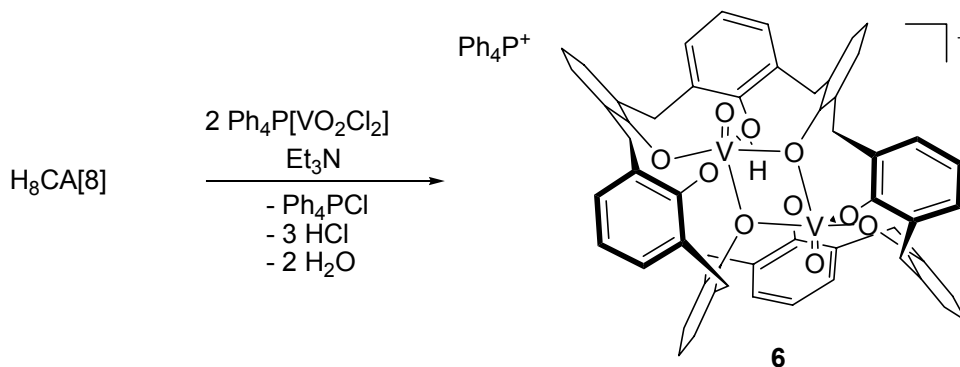
Im Hinblick auf die Struktur-Wirkungsbeziehungen standen nun also zwei neue unterschiedliche, mononukleare Oxovanadium(V)-komplexe zur Verfügung: Zum einen Verbindung **4**, mit einem komplexen Anion, dessen Vanadiumatom quadratisch pyramidal koordiniert ist und auf der anderen Seite **5**, ein Neutralkomplex mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie um das Vanadiumatom.

### 3.2 Dinukleare Oxovanadium(V)-calixarenverbindungen

Nachdem unterschiedliche mononukleare Verbindungen hergestellt worden waren, die für Untersuchungen zur katalytischen Aktivität geeignet erschienen, galt es, den Blick auf oligonukleare Substanzen zu lenken. Die Aufmerksamkeit richtete sich zunächst auf die Synthese von Verbindungen, die zwei O=V(V)-Einheiten enthalten, um einen Vergleich der Reaktivitäten von dinuklearen mit mononuklearen Komplexen zu ermöglichen. Folglich wurden nun auch Calixarene mit mehr als vier Untereinheiten als Ausgangssubstanzen verwendet, da diese versprochen, Platz für mehr als ein Vanadiumatom zu bieten.

### 3.2.1 Tetraphenylphosphonium[(*p*-*tert*-butylcalix[8]aren-heptahydroxylato)dioxodivanadat(V)]

Zunächst wurde *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren ( $\text{CA}[8]\text{H}_8$ ) mit  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  in Gegenwart von Triethylamin als Base in siedendem Toluol umgesetzt (Schema 63). Dabei färbte sich die anfangs helle, grüne Lösung schwarzviolett.



Schema 63: Synthese von [(*p*-*tert*-Butylcalix[8]aren-heptahydroxylato)dioxodivanadat(V)]<sup>−</sup> **6**, auf die Darstellung der *tert*-Butylgruppen wird zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

Nach Einengen zur Trockne konnte das Produkt durch Kühlen einer gesättigten Acetonitrillösung auf 0 °C in kristalliner Form erhalten werden. Das in einer Ausbeute von 83% isolierte Produkt  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{HCA}[8]\text{V}_2\text{O}_2]$ , **6**, konnte vollständig charakterisiert werden. Röntgenbeugungsexperimente an einem geeigneten Einkristall von **6** legten die Molekülstruktur eines monoanionischen zweikernigen Calix[8]arenvanadium(V)-komplexes offen (Abbildung 13).

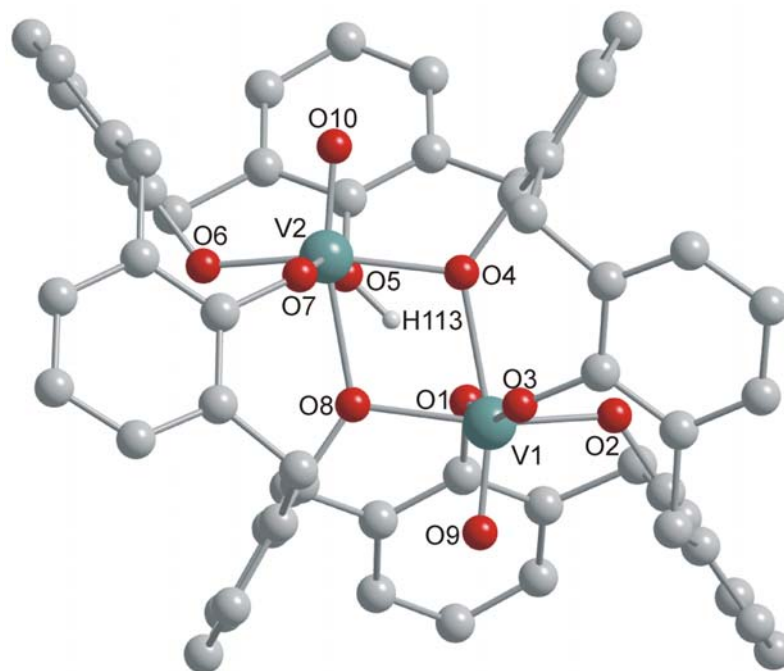


Abbildung 13: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des Anions von Verbindung **6**. Die tert-Butylgruppen, das Kation, co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Gezeigt wird nur H113 - es konnte mit Hilfe der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert werden.

Es stellte sich heraus, dass ein Salz mit dem Anion von **6** in Verbindung mit einem anderen Kation bereits von PEDERSEN und Mitarbeitern<sup>[121, 127]</sup> als Produkt der Umsetzung von  $\text{VO}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit  $\text{CA}[8]\text{H}_8$  in Gegenwart von (*R*)-(+)-1-(1-Naphthyl)ethylamin beschrieben worden war. Eine Untersuchung der Molekülstruktur durch Röntgenbeugung am Einkristall wurde nicht durchgeführt, jedoch wurde die Struktur in Lösung detailliert untersucht. Die Molekülstruktur des analogen Titankomplexes **V** (Schema 30, Seite 40) und dessen NMR-spektroskopische Daten waren bekannt. Durch Vergleich mit den NMR-spektroskopischen Daten der Vanadiumverbindung **XI** konnte schließlich ein Strukturvorschlag erfolgen; die Struktur des Anions ist mit der für **6** gezeigten identisch.

*Tabelle 10: Ausgewählte Bindungsparameter des Anions von Verbindung 6 im Kristall.*

Bindungslängen [Å]			
V1-O1	2.036(2)	V2-O5	2.141(2)
V1-O2	1.849(2)	V2-O6	1.836(2)
V1-O3	1.852(2)	V2-O7	1.841(2)
V1-O8	1.992(2)	V2-O4	1.968(2)
V1-O9	1.589(2)	V2-O10	1.599(2)
V1-O4	2.212(2)	V2-O8	2.174(2)
H113...O1	1.61(8)	O5-H113	0.93(8)
d (V1-O1,O2,O3,O8)	0.2313(4)	d (V2-O4,O5,O6,O7)	0.2202(4)
V1-V2	3.3677(7)		
Bindungswinkel [°]			
V1-O8-V2	107.77(8)	V1-O4-V2	107.20(8)
O9-V1-O4	164.44(8)	O10-V2-O8	165.32(8)
O5-H113-O1	177(7)		

Die Bildung von **6** muss unter anderem durch oxidative Addition von OH-Funktionalitäten an O=V-Gruppen unter Eliminierung von HCl und Wasser erfolgen; ein ähnlicher Reaktionstyp wurde erst vor kurzem in der Molybdän-Chemie beschrieben<sup>[143]</sup> (siehe auch Diskussion für Verbindung **4**). Zu Beginn werden unter Ausbildung von zwei V–O–C<sub>Ar</sub>-Bindungen zwei Äquivalente HCl eliminiert. Durch Addition einer OH-Funktion an eine O=V-Gruppe entsteht eine dritte V–O–C<sub>Ar</sub>-Einheit sowie eine HO–V-Gruppe und unter Abspaltung von Wasser erfolgt dann die Bildung einer vierten Bindung des Calixarenliganden zum Vanadiumzentrum. Das zweite Vanadiumatom kann in gleicher Weise gebunden werden. Anfangs werden also zwei unabhängige O=V(V)-Einheiten jeweils von vier Aryloxoliganden koordiniert, wie es für **4** gefunden wurde. Dennoch sprechen zwei Gründe dagegen, Verbindung **6** als eine dinukleare Variante von **4** anzusehen: Zum einen befindet sich an einer der phenolischen Gruppen ein Proton, so dass das entsprechende Vanadiumatom von einer Alkoholfunktion koordiniert wird und **6** nicht ein Di-, sondern ein Monoanion enthält. Zum anderen nimmt der Ligand eine Konformation ein, die die Koordination einer fünften Phenoxgruppe an den Vanadiumatomen ermöglicht. Darin nehmen zwei Phenoxgruppen eine

verbrückende Position ein. An der sechsten Koordinationsstelle befinden sich die terminalen Oxoliganden (O9 und O10) in einem offenen Kelch, der durch je drei Arylringe gebildet wird. Die beiden Vanadiumatome werden somit pseudooktaedrisch koordiniert. Wie bereits erwähnt, befindet sich an einem der Sauerstoffatome (O5) des Calixarens ein Proton (H113), welches mittels Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert werden konnte (O–H 0.93(8) Å); es bildet eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem gegenüberliegenden Sauerstoffatom des Calixarens aus (H113···O1 1.61(8) Å, O5–H113···O1 177(7) °). Die Vanadiumatome V1 und V2 befinden sich etwas oberhalb (0.2312(4) und 0.2202(4) Å) der durch O1, O2, O3, O8 und O4, O5, O6, O7 aufgespannten Flächen. Die terminalen O=V-Bindungslängen (V1–O9 1.589(2), V2–O10 1.599(2) Å) sind vergleichbar mit denen in den Verbindungen **2**, **4** und **5**. Der Abstand zwischen den Vanadiumatomen beträgt 3.3677(7) Å.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Anions von **6** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  spiegelt die  $C_1$ -Symmetrie auch in Lösung wider: Es existieren 8 Singulettsignale für die Protonen der *tert*-Butylgruppen im Bereich von 1.34 bis 1.06 ppm – jede erzeugt also ein separates Signal. Weiterhin kann für jedes Proton der Arylringe (7.45 – 6.93 ppm) sowie der Methylengruppen (5.83 – 3.20 ppm) ein Dublett beobachtet werden, aufgrund von Überlagerungen erscheinen sie im Spektrum teilweise als Multipletts. Ferner wird für das OH-Proton bei 11.91 ein Singulettsignal gefunden. Die Bande für die  $\nu(\text{O–H})$ -Schwingung erscheint im IR-Spektrum bei  $3360\text{ cm}^{-1}$ .

Das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Signale, jeweils in Form eines Singuletts, deren Verschiebungen –223 und –423 ppm betragen. Das Hochfeld verschobene Signal liegt damit zwischen denen der Verbindungen **5** ( $\delta = -460\text{ ppm}$ ) und **2** ( $\delta = -352\text{ ppm}$ ). Das Tieffeld-verschobene Signal erscheint bei ähnlicher Verschiebung wie das Signal von **4** ( $\delta = -297\text{ ppm}$ ), was eine Zuordnung zu dem ausschließlich von deprotonierten Phenoxygruppen koordinierten Vanadiumatom nahelegt. Ein direkter Vergleich mit den Verschiebungen der Signale anderer Verbindungen ist schwierig, da sich die Vanadiumatome im Gegensatz zu denjenigen vergleichbarer Komplexe in einer oktaedrischen Umgebung befinden.

Nachdem mit **6** ein dinuklearer, einfach negativ geladener Oxovanadiumkomplex hergestellt werden konnte, sollte die Synthese eines neutralen Komplexes, der im Idealfall eine V–O–V-Einheit enthält, versucht werden.

### 3.2.2 (Dimethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)dimethoxy- $\mu_2$ -oxodioxo-divanadium(V)

$^{\text{Me}_2}\text{CA}[4]\text{H}_2$  wurde mit  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$  mehrere Stunden lang in Acetonitril zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung der dunkelroten Lösung konnten durch Abkühlen einer gesättigten Lösung des Rohproduktes in einer Dichlormethan/Hexan-Lösung rote nadel-förmige Kristalle mit einer Ausbeute von 80% isoliert werden (Schema 64). Röntgenbeugungsexperimente an einem geeigneten Einkristall deckten auf, dass es sich bei dem Produkt um den ersten dinuklearen Calix[4]arenkomplex  $[^{\text{Me}_2}\text{CA}[4]\text{-(V(O)OMe)}_2(\mu^2\text{-O})]$ , **7'**, handelt (Abbildung 14).

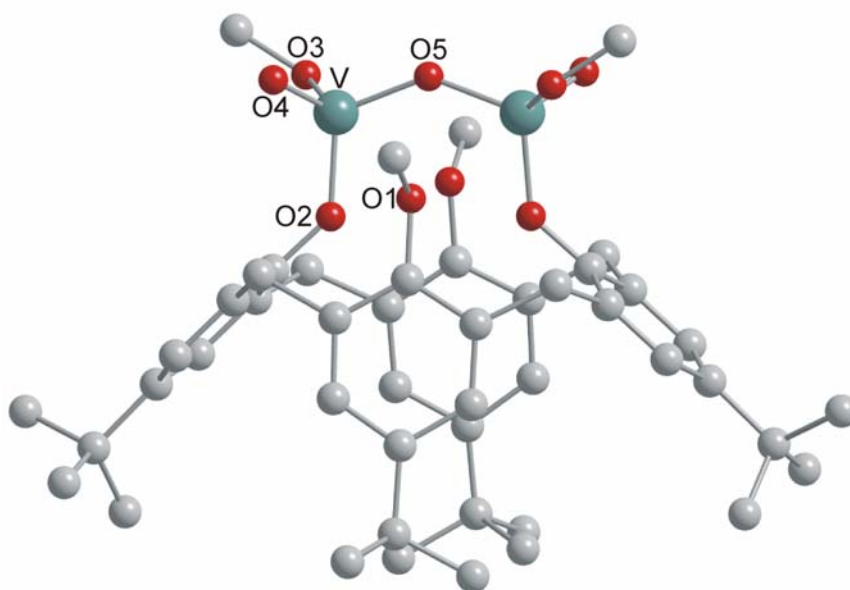


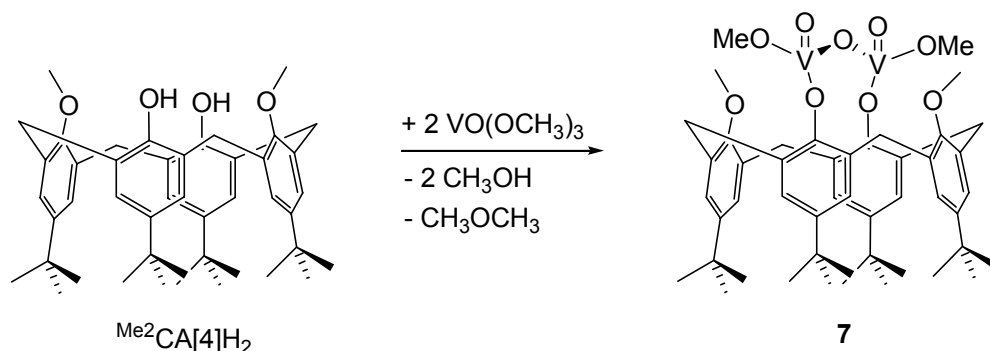
Abbildung 14: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **7'** im Kristall. Die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **7** im Kristall.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O1	3.056(2)	O2-V-O3	110.3(2)
V-O2	1.788(4)	O2-V-O4	108.4(2)
V-O3	1.756(4)	O2-V-O5	112.44(7)
V-O4	1.593(4)	O3-V-O4	104.3(2)
		O3-V-O5	111.79(13)
		O4-V-O5	108.1(1)
O3-CH <sub>3</sub>	1.455(8)	V-O3-CH <sub>3</sub>	130.1(4)
V-V'	3.3677(7)	V-O5-V'	138.796(3)
		VO2-V'O2'	9.86(9)
		Ar(O1)-Ar(O1')	9.5(2)
		Ar(O2)-Ar(O2')	88.0(2)

Die Vanadium(V)-atome bilden jeweils nur eine Bindung zu <sup>Me</sup><sub>2</sub>CA[4] aus. Sie werden von den Aryloxo-Einheiten mit einem Bindungswinkel V–O–C<sub>Ar</sub>, wie er für die *paco*-Konformation charakteristisch ist, koordiniert. Dennoch wird in diesem Fall von dem Liganden nicht die *paco*-Konformation eingenommen, da die Vanadiumatome sich nicht in zentraler Position über dem Kelch befinden. Die Vanadiumatome werden durch ein Sauerstoffatom (O5) verbrückt. Weiterhin befinden sich in der Koordinationssphäre jedes Vanadiumatoms eine Phenoxygruppe (O2–C<sub>Ar</sub>), eine Methoxygruppe (O3–CH<sub>3</sub>) und ein terminaler Oxoliganden (O4), so dass eine tetraedrische Koordinationsgeometrie am Vanadiumatom entsteht. Die Methoxy- bzw. Oxoliganden der beiden Vanadiumatome befinden sich in einer *trans*-Anordnung zueinander. Da der Abstand zwischen den Vanadiumatomen und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen des Liganden (O1–CH<sub>3</sub>) größer ist, als die Summe der van der Waals-Radien, kann davon ausgegangen werden, dass zwischen ihnen keine bindenden Wechselwirkungen auftreten. Durch das verbrückende Atom O5 und das Zentrum des Kelches verläuft eine kristallographische C<sub>2</sub>-Drehachse. Der Abstand der Vanadiumatome zueinander beträgt 3.3060(2) Å. Der Calixarenligand liegt in einer elliptischen *cone*-Konformation vor, wie durch die Winkel der jeweils einander gegenüberliegenden Arylringe verdeutlicht wird: Die Arylringe der methylierten Phenoleinheiten (Ar(O1)-Ar(O1')) 9.5(2) ° sind nahezu

parallel zueinander ausgerichtet, während die Arylringe der Vanadium-gebundenen Phenolateinheiten ( $\text{Ar}(\text{O}2)-\text{Ar}(\text{O}2')$   $88.0(2)^\circ$ ) sich in einem annähernd rechten Winkel zueinander befinden.



Schema 64: Synthese von (Dimethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)dimethoxo- $\mu_2$ -oxodioxodivandium(V) **7**.

NMR-spektroskopische Studien an der isolierten Substanz zeigten, dass die Reaktion nicht nur zu Verbindung **7<sup>t</sup>** mit zwei *trans* zueinander angeordneten Vanadium-gebundenen Methoxygruppen führt, sondern auch zu einem entsprechenden *cis*-Isomer (**7<sup>c</sup>**) (Verhältnis *trans/cis* 3:2). Offensichtlich wurde diese Tatsache, als **7**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  untersucht wurde. Während **7<sup>t</sup>** eine zweizählige Drehachse besitzt, enthält **7<sup>c</sup>** eine Spiegelebene, die durch die beiden Methoxygruppen des Liganden und das verbrückende Sauerstoffatom verläuft. Daher besitzen die beiden isomeren Verbindungen je zwei magnetisch verschiedene Methylengruppen, und in der Tat können im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 15) jeweils zwei Paare von Dubletts den Isomeren anhand der unterschiedlichen Intensitäten zugeordnet werden. Für **7<sup>t</sup>** werden zwei Singulettssignale gleicher Intensität für die Protonen der *tert*-Butylgruppen erwartet, wohingegen **7<sup>c</sup>** drei Singulettssignale im Integralverhältnis von 2:1:1 zeigen sollte. Auch diese Signalsätze können in den erwarteten Verhältnissen beobachtet werden. Weiterhin werden im Bereich der Aryl-gebundenen Methoxygruppen drei Singulettssignale beobachtet, von denen zwei die gleiche Intensität besitzen. Die Methoxygruppen in **7<sup>c</sup>** sollten magnetisch verschieden voneinander sein, so dass zwei Signale erwartet werden, während sie in **7<sup>t</sup>** identisch sind und demzufolge nur ein Singulettssignal beobachtet wird. Die Vanadium-gebundenen Methoxygruppen zeigen in beiden Fällen ein Singulettssignal bei  $\delta = 5.16$  ppm (**7<sup>t</sup>**) bzw.  $\delta = 5.11$  ppm (**7<sup>c</sup>**). Die Protonensignale im Aromatenbereich können in  $\text{CDCl}_3$  aufgrund von Überlappungen nicht zugeordnet werden. Dafür erscheinen die einzelnen Signale in  $\text{C}_6\text{D}_6$  voneinander separiert. Drei Signale besitzen



eine Intensität, die eine Zuordnung zu  $7^c$  erlauben: Zwei Dublettsignale und ein breites Singulettsignal mit doppelter Intensität, die folgendermaßen erklärt werden können: Die beiden Vanadium-gebundenen phenolischen Einheiten sind äquivalent, so dass für beide nur ein Satz von Protonensignalen beobachtet wird. Die Protonen innerhalb jeder dieser Gruppen sind diastereotop und zeigen verschiedene chemische Verschiebungen; durch Kopplung untereinander ergeben sich zwei Dublettsignale. Die Protonen innerhalb der beiden verbleibenden Arylgruppen sind magnetisch äquivalent, allerdings unterscheiden sich die Arylgruppen geringfügig, so dass insgesamt zwei Singulettsignale resultieren. Diese überlappen jedoch zu einem breiten Signal mit doppelt so großem Integral. In  $7^t$  verläuft durch keinen der Arylringe eine Spiegelebene, so dass sich die Protonen an jeder Phenoleinheit magnetisch unterscheiden. Paarweise sind wiederum je zwei Arylgruppen äquivalent. Insgesamt werden somit, wie auch beobachtet, vier Dublettsignale mit gleicher Intensität erwartet.

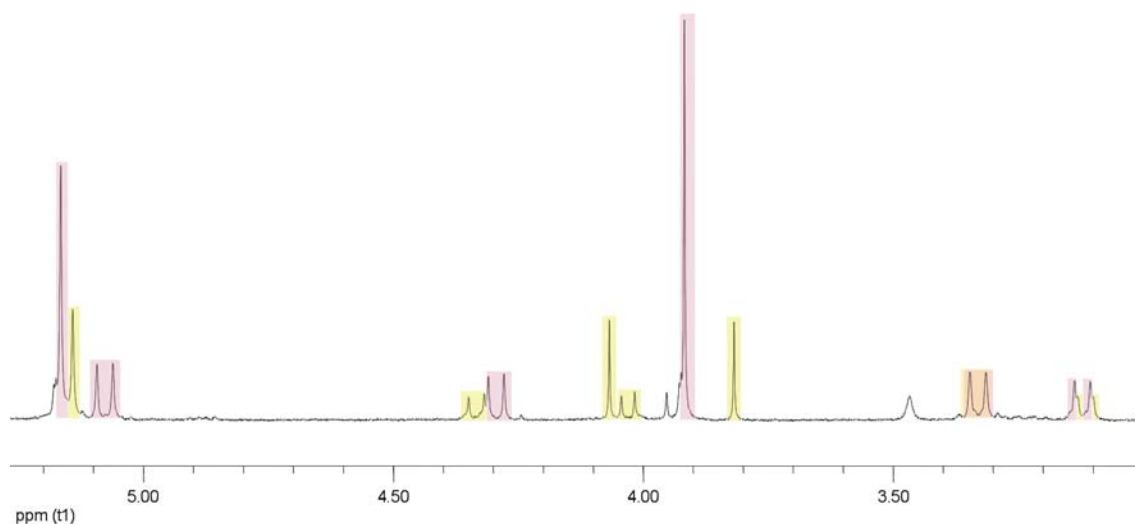


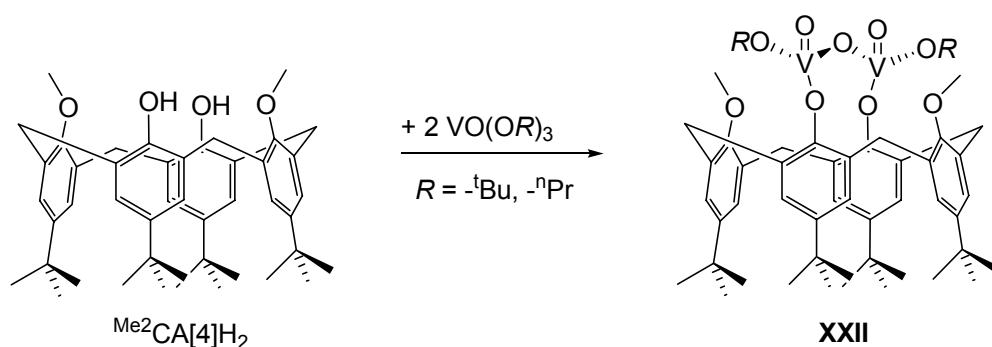
Abbildung 15: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von Verbindung 7 im Bereich der Methylen- und der Methylprotonen. Die Signale des cis-Isomers  $7^c$  sind gelb, die des trans-Isomers  $7^t$  rot unterlegt. Die zu höherem Feld verschobenen Signale der Methylenprotonen des cis- und des trans-Isomers überlagern einander. Bei 5.16 bzw. 5.11 ppm erscheint jeweils ein Singulett für die Vanadium-gebundenen Methoxygruppen von  $7^t$  bzw.  $7^c$ . Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie (HMBC,  $C,H$ -COSY).

In unterschiedlichen Experimenten variierte das Verhältnis von  $7^c$  zu  $7^t$ , wie durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen glichen sich in ihrem Isomerenverhältnis auch nicht nach mehreren Stunden an einander an. Das weist darauf hin, dass sich die Isomeren nicht über ein schnelles Gleichgewicht ineinander umwandeln. Auch ein Erhitzen auf 60 °C für mehrere Stunden änderte nichts an der Zusammensetzung.

Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale von  $7^c$  und  $7^t$  sind isochron (was nicht überraschend ist, da sich die Umgebung der Vanadiumatome nur geringfügig in der zweiten Koordinationssphäre voneinander unterscheidet), und zeigen eine Verschiebung von  $-542$  ppm. Diese chemische Verschiebung lässt sich am ehesten mit dem Signal im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **5** vergleichen, dessen Vanadiumzentrum ebenfalls eine tetraedrische Koordinationssphäre besitzt.

Aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Struktur von  $7^t$  in Lösung die gleiche ist wie die im Feststoff.

Zu Beginn des Jahres 2007 berichteten REDSHAW et al.<sup>[134]</sup> von der Synthese zweier Derivate von **7**. Nach Reaktion des Dimethyl-*p-tert*-butylcalix[4]arens mit  $\text{VO}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  bzw.  $\text{VO}(\text{O}^n\text{Pr})_3$  in siedendem Toluol wurden die Verbindungen  $[\text{Me}_2\text{CA}[4](\text{V}(\text{O})\text{O}^i\text{Bu})_2(\mu^2\text{-O})]$ ,  $^{t\text{Bu}}\text{XXII}$ , und  $[\text{Me}_2\text{CA}[4](\text{V}(\text{O})\text{O}^i\text{Pr})_2(\mu^2\text{-O})]$ ,  $^{n\text{Pr}}\text{XXII}$ , erhalten (Schema 65). Erstaunlicherweise konnten sowohl im Zuge von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen als auch mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nur die Entstehung der *cis*-Isomere dieser Verbindungen nachgewiesen werden. Andererseits wurde im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $^{n\text{Pr}}\text{XXII}$  nur ein Signal für die Methoxygruppen des Calixarens bei 4.13 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) beobachtet, wie im Falle von Verbindung **7** für das *trans*-Isomer. Die Vermutung, dass Verbindung  $^{n\text{Pr}}\text{XXII}$  in Lösung in einer *trans*-Konfiguration vorliegt, ist also naheliegend.

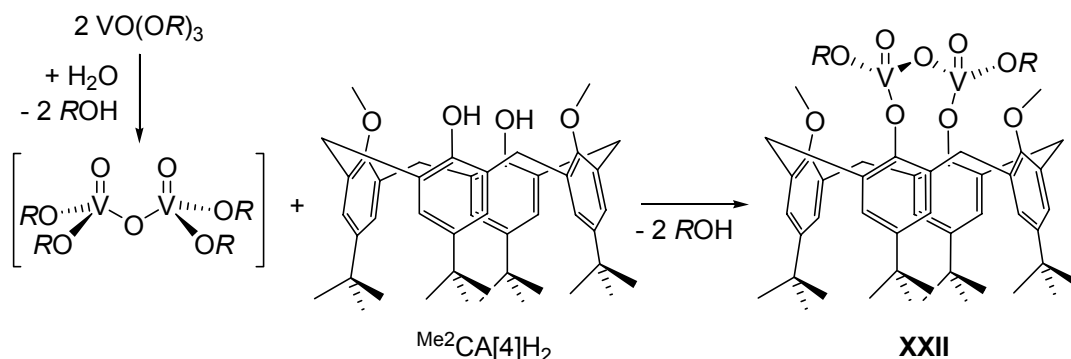


Schema 65: Synthese von **XXII** nach REDSHAW.<sup>[134]</sup>

Die Verbindungen  $^{n\text{Pr}}\text{XXII}$  und  $^{t\text{Bu}}\text{XXII}$  zeigen im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum eine ähnliche chemische Verschiebung ( $-546$  ppm und  $587$  ppm) wie **7** ( $-542$  ppm).

Für den Mechanismus der Bildung von **XXII** wird von REDSHAW die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionsmischung vorausgesetzt. Demnach soll im ersten Schritt, unter Abspaltung von zwei Äquivalenten des entsprechenden Alkohols die Oxobrücke gebil-

det werden. Die dinukleare Einheit  $(\text{OR})_2\text{V}(\text{O})\text{--O--}(\text{O})\text{V}(\text{OR})_2$  soll anschließend mit dem zweifach methylierten Calixaren unter Bildung von zwei weiteren Äquivalenten Alkohol zu Verbindung **XXII** reagieren (Schema 66).



Schema 66: Mechanismus der Bildung von **XXII** nach REDSHAW et al.<sup>[134]</sup>

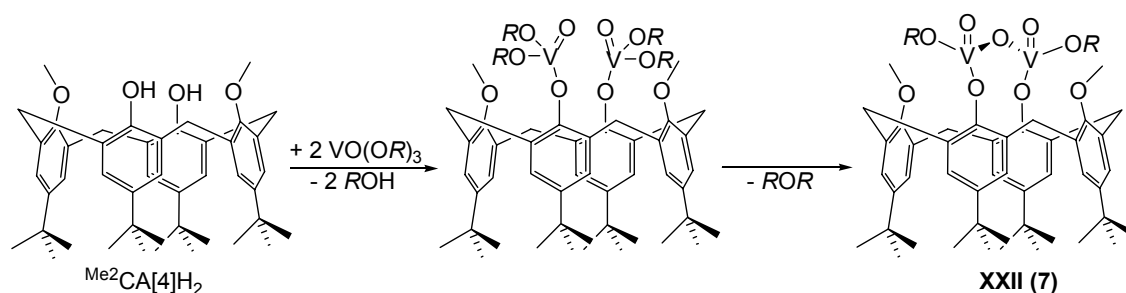
Zwei Tatsachen sprechen gegen die Anwesenheit von Wasser und deuten somit auf einen anderen Reaktionsablauf – sowohl im Falle von **XXII** als auch im Falle von **7** – hin. Zum einen wird unter Ausschluss von Luft und Wasser gearbeitet und eine mäßige bis gute Ausbeute erzielt (**XXII** 30%, **7** 80%). Zum anderen ist Verbindung **7** und wahrscheinlich auch **XXII** sehr hydrolyseempfindlich und empfindlich gegenüber Sauerstoff. Es ist daher anzunehmen, dass die Oxobrücke nicht durch Hydrolyse, sondern im Zuge der Abspaltung eines Dialkylethers ausgebildet wird, wie es bereits in der Reaktionsgleichung zur Bildung von Verbindung **7** angenommen wurde. Es liegen keine Anzeichen für die Bildung der Oxobrücke vor der Reaktion mit dem Calixaren vor, so dass die Ethereliminierung wohl erst nach Anbindung zweier  $(\text{O}=\text{V}(\text{OR})_2)$ -Einheiten am Calixaren stattfindet (Schema 68).

Die Abspaltung eines Dialkylethers unter Ausbildung einer Oxoeinheit ist durchaus nicht ungewöhnlich. Bereits 1971 berichteten DENISOV et al. über die Methanolyse an Chloromolybdän- und Alkoxomolybdänkomplexen (Schema 67).<sup>[214]</sup>



Schema 67: Methanolyse an Alkoxomolybdänkomplexen.<sup>[214]</sup>

Im Falle der Chloromolybdänverbindungen wurde  $\text{RCl}$  abgespalten, lagen nur Alkoxomolybdän-Gruppen vor, konnte die Bildung des entsprechenden Ethers nachgewiesen werden.



Schema 68: Plausibler Mechanismus der Bildung von **XXII** bzw. **7** in Abwesenheit von Wasser.

Nach der Darstellung von Verbindung **7** lagen nun vier verschiedenartige Verbindungen vor, die für eine Untersuchung der katalytischen Eigenschaften geeignet, das heißt in möglichst hoher Reinheit und ausreichender Menge verfügbar, waren: Zwei mononukleare Komplexe, ein anionischer (**4**) und ein neutraler (**5**), sowie zwei dinukleare Verbindungen, von denen wiederum eine einfach negativ geladen (**6**) ist und zwei Vanadiumatome in oktaedrischer Umgebung enthält, während die zweite keine Ladung aufweist und zwei Oxo-verbrückte Vanadiumatome mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie enthält (**7**).

### 3.3 Tri- und Tetranukleare Oxovanadium(V)-calixaren-komplexe

Als aktive Spezies auf Oberflächen von heterogenen, geträgerten Vanadiumoxid-Katalysatoren werden neben mono- und dinuklearen Einheiten auch kleinere Oligonukleare Einheiten diskutiert. Insofern war es auch wünschenswert, Oxovanadiumkomplexe, mit mehr als zwei Oxovanadium(V)-einheiten zu synthetisieren.

#### 3.3.1 (*p*-*tert*-Butylcalix[8]aren)bis( $\mu_3$ -oxo)tetraoxotetравanadium(V)

Das oben genannte Ziel wurde durch Umsetzung der Vanadium(IV)-verbindung  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  mit *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren in THF und in Gegenwart von Triethylamin als Base nach zweitägigem Erhitzen erreicht. Durch Überschiebung einer Lösung des Produktes in DMF mit Diethylether konnten lange braune, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von  $[\text{CA}[8](\mu_3\text{-O})_2(\text{V}=\text{O})_4]$  (**8a**) ist in Abbildung 16 gezeigt.

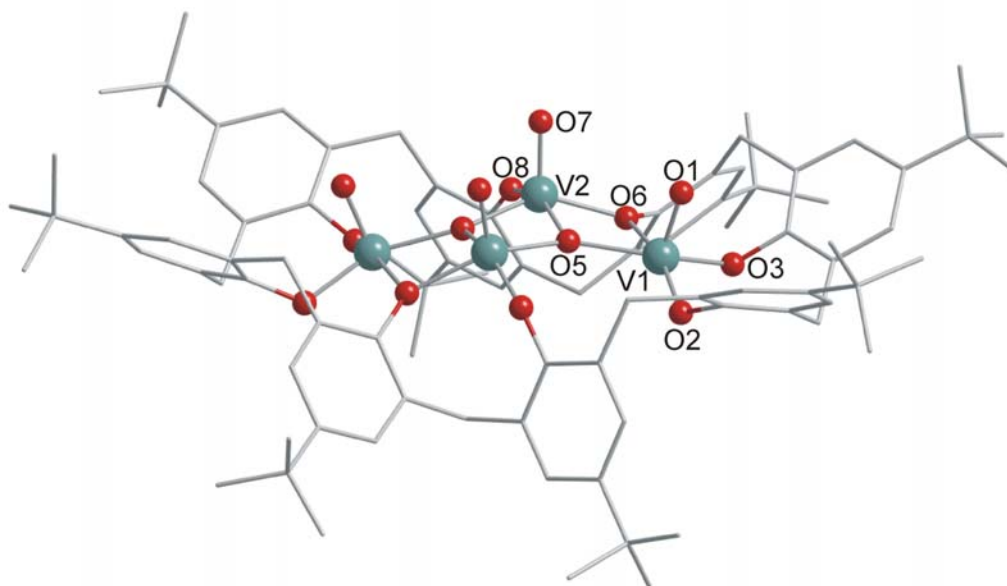


Abbildung 16: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **8a** in Kristall, das Calixarengrundgerüst wird als Stabmodell abgebildet. Die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. V1 wird zusätzlich von einem Molekül DMF koordiniert.

Der Calixarenligand liegt in **8a** in fast planarer Form vor und bildet eine sattelartige Struktur aus. Alle Oxovanadiumgruppen weisen in die gleiche Richtung. In der Mitte des von V2, O5, V2' und O5' aufgespannten viergliedrigen Rings befindet sich eine zweizählige Drehachse. Das V1-Atom besitzt einen sechsten Liganden (DMF), der über das Sauerstoffatom in *trans*-Position zum Oxoliganden O1 koordiniert. Die Koordinationsgeometrie des V1-Atoms entspricht der eines verzerrten Oktaeders, das Vanadiumatom befindet sich 0.2974(13) Å oberhalb der von O2, O3, O5 und O6 aufgespannten Ebene, in Richtung auf den Oxoliganden O1 verschoben. V2 wird von fünf Liganden in quadratisch pyramidalen Geometrie ( $\tau = 0.18$ ) koordiniert. Das Sauerstoffatom O5 verbrückt die drei Vanadiumatome V1, V2 und V2' miteinander, wobei der V1–O5–V2'-Winkel mit 149.8(2)° der größte der drei O5 umgebenden Winkel ist. Die Anordnung der vier Vanadiumatome (V1, V2, V2', V1') und der vier Sauerstoffatome (O6, O5, O5', O6') ähnelt sehr stark dem Erscheinungsbild einer Strickleiter und kann als Strukturmotiv auch auf der Oberfläche von Vanadium(V)-oxiden<sup>[215]</sup> gefunden werden.

Es gibt nur einen literaturbeschriebenen tetranuklearen Calix[8]arenkomplex, mit Wolfram als Übergangsmetall koordiniert von jeweils zwei Chloroliganden.<sup>[147]</sup>

*Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung 8a im Kristall.*

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V1-O1	1.593(4)	O1-V1-O2	96.0(2)
V1-O2	1.826(5)	O1-V1-O3	97.14(19)
V1-O3	1.822(3)	O1-V1-O5	96.0(2)
V1-O5	1.965(4)	O1-V1-O6	101.25(19)
V1-O6	2.163(5)	O7-V2-O5	104.61(19)
V2-O5	1.925(5)	O7-V2-O6	107.16(19)
V2-O5'	1.881(3)	O7-V2-O8	102.7(2)
V2-O6	1.931(3)	O7-V2-O5'	106.03(19)
V2-O7	1.583(4)	V1-O5-V2	109.93(2)
V2-O8	1.771(5)	V1-O6-V2	102.02(18)
V1-V2	3.1853(14)	V2-O5-V2'	100.24(18)
V2-V2'	2.9206(14)	O6-V2-O5'	141.78(17)
d(V1-O2,O3,O5,O6)	0.2974(13)	O5-V2-O8	152.70(18)
V2: $\tau = 0.18$			

Bei einem der zahlreichen Wiederholungsansätze konnten neben dunkelbraunen Nadelauch hellgrüne Prismen isoliert werden. Diese wurden ebenfalls Röntgenbeugungsexperimenten an einem geeigneten Einkristall unterzogen; die Molekülstruktur dieses Nebenproduktes  $[\text{H}_2\text{CA}[8](\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\text{V}=\text{O})_3]]$ , **8b**, wird in Abbildung 17 dargestellt. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle der abgebildeten Verbindung und neben co-kristallisiertem Acetonitril zwei Moleküle Triethylamin. Es handelt sich um einen trinuklearen Komplex: Drei O=V-Einheiten werden von zwei nicht-phenolischen Sauerstoffatomen verbrückt ( $\mu_3\text{-O4}$ ,  $\mu_2\text{-O5}$ ). Die Sauerstoff-Vanadiumbindungen V1–O1 (1.603(3) Å) und V2–O3 (1.595(3) Å) sind etwa gleich lang, die V3–O2-Bindung ist etwas kürzer (1.557(3) Å), befindet sich aber trotzdem im typischen Bereich für V–O-Doppelbindungen. V1 weist drei Bindungen zum Calixarenliganden auf, V2 und V3 jeweils zwei; alle V–O-Bindungen bis auf V1–O9 (1.833(3) Å) sind zwischen 1.912 und 2.023 Å lang. Während V1 trigonal bipyramidal koordiniert wird ( $\tau = 0.73$ ), zeigen V2 und V3 eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung ( $\tau = 0.32$  bzw. 0.33).

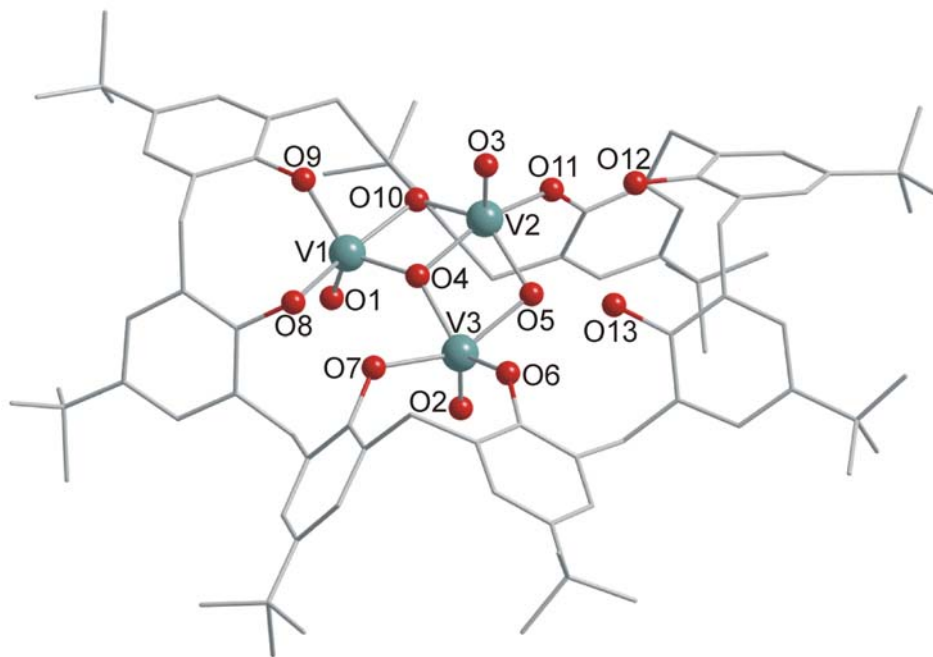


Abbildung 17: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **8b** im Kristall, das Calixarengrundgerüst wird als Stabmodell abgebildet. Die co-kristallisierten Lösungsmittel- und  $\text{Et}_3\text{N}$ -Moleküle sowie alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Der Calixarenligand ist nahezu planar und bildet einen weit geöffneten, wannenförmigen Kelch. Die Oxoliganden an V1 und V3 zeigen in den Kelch hinein, die an V2 gebundene Oxogruppe weist in die entgegengesetzte Richtung. Mit Ausnahme der Orientierung der Oxoliganden besitzen V2 und V3 eine sehr ähnliche Koordinationsgeometrie.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **8b** im Kristall.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V1-O1	1.603(3)	O4-V1-O9	119.44(14)
V1-O4	1.845(3)	O8-V1-O10	163.36(12)
V1-O8	2.023(3)	O4-V2-O11	154.75(13)
V1-O9	1.833(3)	O5-V2-O11	135.58(12)
V1-O10	2.011(3)	O4-V3-O6	130.82(12)
V2-O3	1.595(3)	O5-V3-O7	150.70(12)
V2-O4	1.930(3)	V1-O4-V2	104.49(15)
V2-O5	1.934(3)	V1-O4-V3	137.50(16)
V2-O10	1.956(2)	V2-O5-V3	101.64(14)
V2-O11	1.923(3)		
V3-O2	1.557(3)		
V3-O4	1.906(3)		
V3-O5	2.004(4)	V1: $\tau = 0.73$	
V3-O6	1.912(2)	V2: $\tau = 0.32$	
V3-O7	2.022(3)	V3: $\tau = 0.33$	

Aus dem gleichen Kristallisationsansatz wurden weitere für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete braune Nadeln isoliert und vermessen. Die zugehörige Molekülstruktur entsprach dem tetranuklearen Komplex  $[\text{CA}[8](\mu_3\text{-O})_2(\text{V}=\text{O})_4]$ , **8c**, (Abbildung 18), wobei die Anordnung der Oxovanadiumeinheiten überraschte: Während in der Struktur von **8a** alle vier Oxogruppen die gleiche Orientierung einnehmen, ragen in der Struktur von **8c** die beiden zentralen Oxovanadiumgruppen aus dem Kelch heraus, die beiden äußeren zeigen in den wannenförmigen Kelch hinein. Auch **8c** kristallisierte zusammen mit Triethylamin und Acetonitril. Der größte Unterschied zwischen den Strukturen **8a** und **8c** liegt in der Koordinationszahl der beiden äußeren Vanadiumatome.



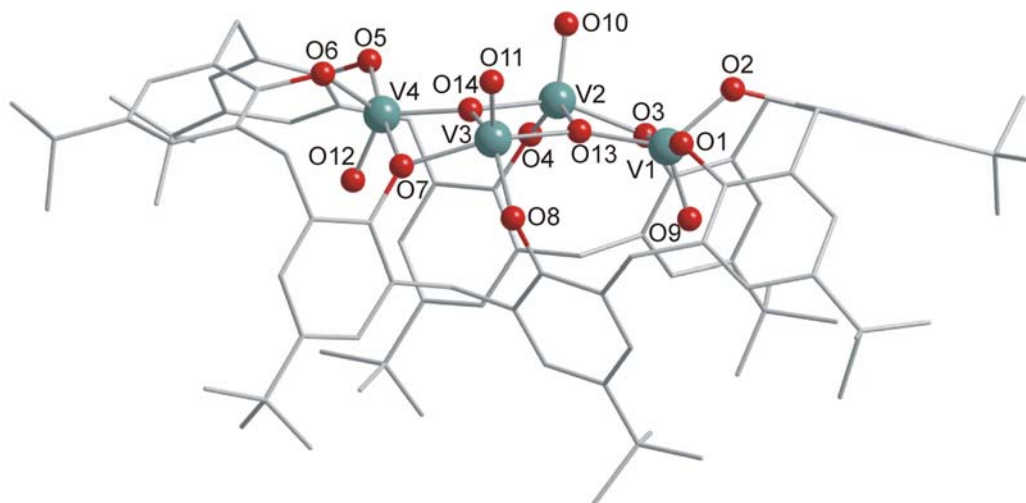


Abbildung 18: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **8c** im Kristall, das Calixarengrundgerüst wird als Stabmodell abgebildet. Die co-kristallisierten Lösungsmittel- und  $\text{Et}_3\text{N}$ -Moleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Während in **8a** zwei Vanadiumatome ( $\text{V1}$ ,  $\text{V1}'$ ) durch die zusätzliche Koordination je eines Moleküls Dimethylformamids von sechs Liganden oktaedrisch umgeben sind, besitzen die analogen Metallzentren in **8c** ( $\text{V1}$ ,  $\text{V4}$ ) mit fünf Liganden eine trigonal bipyramidale Koordinationssphäre ( $\tau = 0.74$  bzw.  $\tau = 0.76$ ). In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Struktur **8b** zu keiner der Konfigurationen **8a** oder **8c** passt: Durch Ergänzen einer vierten Oxovanadiumgruppe würde ein dritter Strukturtyp resultieren.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **8c** im Kristall.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V1-O9	1.596(6)	O1-V1-O3	171.4(2)
V2-O10	1.599(6)	O2-V1-O13	128.2(2)
V3-O11	1.617(6)	O3-V2-O14	148.5(2)
V4-O12	1.612(6)	O4-V2-O13	139.6(2)
V1-O13	1.845(5)	O7-V3-O13	148.7(2)
V2-O13	2.006(5)	O8-V3-O14	139.4(2)
V3-O13	1.977(5)	O5-V4-O7	172.1(2)
V2-O14	2.006(5)	O6-V4-O14	126.8(2)
V3-O14	1.984(5)	V1: $\tau = 0.74$	V2: $\tau = 0.15$
V4-O14	1.832(5)	V3: $\tau = 0.16$	V4: $\tau = 0.76$

Die Synthese von **8a/8c** wurde mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, es wurden darüber hinaus verschiedene Basen wie z. B.  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $n\text{BuLi}$ , ..., verwendet. Es konnten in allen Fällen Anzeichen für eine Umsetzung beobachtet werden, allerdings gelang die Isolation von **8a/8c** bislang nur in sehr geringen Ausbeuten. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ESI-MS verfolgt und der Grad der Reinheit am Ende über Elementaranalyse ermittelt.

Über ESI-MS (Abbildung 18) konnten sowohl die tri- als auch die tetranukleare Verbindung in der Reaktionslösung detektiert werden, wobei die Verhältnisse von Ansatz zu Ansatz variierten. In den meisten Fällen waren Signale für  $\text{CA}[8]\text{H}_8$ , mono- oder dinukleare Komplexe nicht zu beobachten. Wurde mit diesen Substanzgemischen eine Elementaranalyse durchgeführt, so wies eine gravierende Abweichung des Kohlenstoffgehaltes (statt C: ca. 64% nur C: 33-55%) auf das Vorhandensein von erheblichen Mengen anorganischer Verunreinigungen hin.

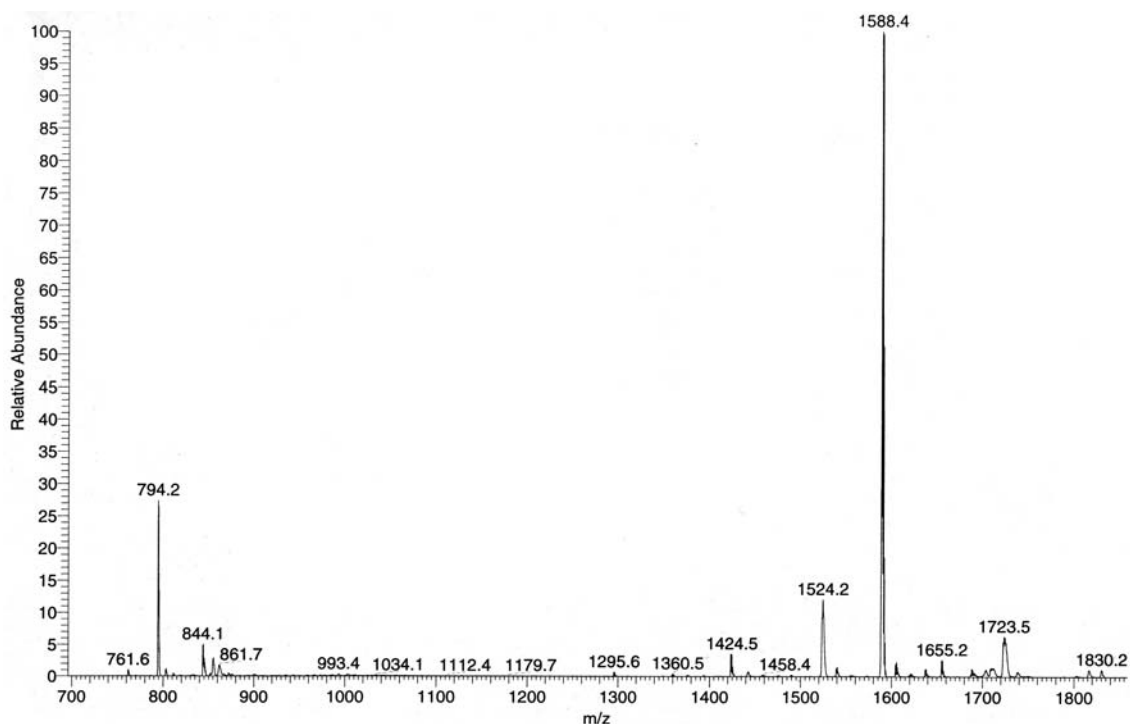


Abbildung 19: ESI-MS (neg.) in Acetonitril,  $\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{O}_{14}\text{V}_4$ , **8a** und **8c**:  $m/z = 794$  ( $M(\mathbf{8a})$  bzw.  $\mathbf{8c}^{2-}$ ), 1524 ( $M(\mathbf{8b})$ ), 1588 ( $M(\mathbf{8a})$  bzw.  $\mathbf{8c}^-$ ).

Die Synthese der drei Produkte **8a**, **8b** und **8c** konnte bislang noch nicht zufriedenstellend verstanden werden. Es ist anzunehmen, dass die trinukleare Verbindung **8b** ein während der Umsetzung zu einer tetranuklearen Verbindung auftretendes Zwischenprodukt ist. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Vanadiumatome in den tri-

und tetranuklearen Komplexen in der Oxidationsstufe +4 oder +5 vorliegen. Zwar wurde von Verbindung **8a** ein ESR-Spektrum gemessen, welches ein Resonanzsignal für miteinander koppelnde  $d^1$ -Zentren zeigte, jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass in der Probe paramagnetische Verunreinigungen anwesend waren. Außerdem gelang es bei keiner Probe ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen; als Ursache dafür könnten sowohl paramagnetische Verunreinigungen in den Proben, als auch die Anwesenheit von V(IV)-Zentren in den Verbindungen **8a-c** in Frage kommen.

Geht man davon aus, dass die beiden  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatome äquivalent sind ( $C_2$ -Drehachse in der Molekülstruktur von **8a**), dann gibt es, je nachdem, in welcher Form ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ ) sie vorliegen, für die Oxidationsstufen der Vanadiumatome in den Verbindungen **8a** und **8c** folgende Möglichkeiten: 1) Bei den beiden  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen handelt es sich um  $\text{O}^{2-}$ -Ionen; nach Durchzählen der vorhandenen Ladungsträger, gelangt man zu dem Schluss, dass dann alle vier Vanadiumatome in der Oxidationsstufe +5 vorliegen müssten. 2) Liegen zwei dreifach verbrückende OH-Gruppen vor, dann müsste die gemittelte Oxidationsstufe der vier Vanadiumzentren 4.5 betragen. 3) Zwei Wassermoleküle verbinden jeweils drei Vanadiumzentren miteinander. In diesem Fall enthalten **8a** und **8c** vier Vanadium(IV)-atome.

Die Unterscheidung von Vanadium(IV)- und Vanadium(V)-zentren anhand der Bindungsparameter einer Molekülstruktur ist nicht trivial. SCHINDLER et al.<sup>[215]</sup> werteten zahlreiche Daten aus Molekülstrukturen für unterschiedlich koordinierte Vanadium-oxidverbindungen aus, und zeigten im Jahr 2000 für  $(\text{VO}_n)$ -Polyeder, dass sich die zu erwartenden V–O-Bindungslängen in  $(\text{V}^{4+}\text{O}_n)$  und  $(\text{V}^{5+}\text{O}_n)$  für unterschiedliche Koordinationsgeometrien auf der Grundlage von Erfahrungswerten abschätzen lassen können.

Von CLARK<sup>[18]</sup> wurde die Vanadylbindung ( $\text{O}=\text{V}-$ ) als eine Bindung definiert, deren Länge mit 1.57 - 1.68 Å sehr kurz ist. SCHINDLER et al. fanden für  $(\text{V}^{4+}\text{O}_n)$ -Polyeder einen Bereich von 1.48 – 1.74 Å, wobei die meisten  $\text{O}=\text{V}$ -Bindungen eine Länge von 1.60 Å besaßen. Für  $(\text{V}^{5+}\text{O}_n)$ -Polyeder fanden sie den Bereich von 1.52 – 1.74 Å. In  $(\text{V}^{5+}\text{O}_n)$ -Polyedern können auch zwei Vanadylbindungen vorhanden sein, sie befinden sich dann in einer *cis*-Anordnung zueinander. Anhand der Abstände zwischen einer terminalen Oxoeinheit und dem Vanadiumatom Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe zu ziehen, ist nicht möglich, da diese Bindungslängen für  $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$  mit hoher Wahrscheinlichkeit gleich sind.

Für äquatoriale  $V^{4+}$ -O-Bindungen – die hier als Bindungen in *cis*-Position zu einer O=V-Einheit definiert sind – in Polyedern mit fünffach koordiniertem Vanadiumatom können die Bindungslängen 1.80 – 2.12 Å lang sein, der am häufigsten vertretene Wert ist 1.97 Å. In ( $V^{4+}O_6$ )-Polyedern liegt die häufigste Bindungslänge bei 2.00 Å, der Bereich umfasst Bindungsabstände von 1.86 – 2.16 Å.

Befindet sich das Vanadiumatom in der Oxidationsstufe +5 und wird von fünf Liganden koordiniert, von denen nur einer mit einer Mehrfachbindung an das Vanadiumatom gebunden ist, können die äquatorialen  $V^{5+}$ -O-Bindungen zwischen 1.74 und 2.04 Å lang sein, mit hoher Wahrscheinlichkeit beträgt der Abstand 1.88 Å. Kommt zusätzlich ein sechster, in *trans*-Position zur Vanadylgruppe koordinierender Ligand hinzu, ist der Bereich der möglichen Bindungslängen 1.825 – 2.00 Å, das Maximum der beobachteten Bindungslängenverteilung befindet sich nun aber bei 1.92 Å (siehe Tabelle 15). Vanadium(IV)-verbindungen sollten demnach höchstwahrscheinlich um 0.1 Å längere V–O-Bindungen aufweisen, als die entsprechenden Vanadium(V)-gruppen.

*Tabelle 15: Zusammenhang zwischen der Bindungslänge der äquatorialen V–O-Bindungen und der Koordination durch die Liganden sowie der Oxidationsstufe des Vanadiumzentrums in Koordinationspolyedern mit einer Vanadylgruppe.<sup>[215]</sup>*

Oxidationsstufe	Koordinationspolyeder	zu erwartende Bindungslänge [Å]
$V^{4+}$	5	1.98
$V^{4+}$	6	2.00
$V^{5+}$	5	1.89
$V^{5+}$	6	1.92

Betrachtet man die Bindungslängen der Vanadiumatome zu den verbrückenden Sauerstoffatomen in den Verbindungen **8a**, **8b** und **8c** (siehe Tabelle 16), fällt auf, dass die Bindungslängen in **8a** und **8b** (mit Ausnahme von V3–O5) einen Hinweis auf Vanadium(V)-atome liefern könnten. In Verbindung **8c** hingegen deuten nur zwei Bindungslängen (V1–O13 und V4–O14) auf die Oxidationsstufe +5 hin, während die anderen vier Bindungslängen der V2–O- und V3–O-Bindungen mehr als 0.1 Å länger sind und somit für Vanadium(IV)-atome sprechen würden. Aufgrund dieser zum Teil widersprüchlichen Interpretationen, scheint eine eindeutige Zuordnung der Oxidationsstufen der Vanadiumatome nicht möglich zu sein.

Tabelle 16: Bindungslängen der Vanadiumatome in **8a**, **8b** und **8c** zu den verbrückenden Sauerstoffatomen

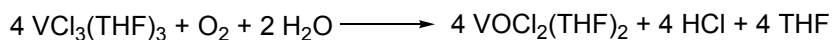
Bindungslängen [Å] in <b>8a</b>		Bindungslängen [Å] in <b>8b</b>		Bindungslängen [Å] in <b>8c</b>	
V1-O5	1.965(4)	V1-O4	1.845(3)	V1-O13	1.845(5)
V2-O5	1.925(5)	V2-O4	1.930(3)	V2-O13	2.006(5)
V2-O5'	1.881(3)	V2-O5	1.934(3)	V2-O14	2.006(5)
		V3-O4	1.906(3)	V3-O13	1.977(5)
		V3-O5	2.004(4)	V3-O14	1.984(5)
				V4-O14	1.832(5)

Durch wiederholte Kristallisation konnte schließlich eine kleine Menge elementaranalyse-reiner Substanz, die laut Massenspektrum (ESI-MS (neg.)) fast ausschließlich **8a** bzw. **8c** enthielt, hergestellt werden. Das von dieser Substanz aufgenommene IR-Spektrum weist eine schwache, sehr breite Bande bei  $3379\text{ cm}^{-1}$  auf; diese könnte sowohl durch die entsprechende Valenzschwingung einer OH- oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Einheit der Substanz hervorgerufen werden, als auch durch Spuren von Wasser, die in dem verwendeten KBr enthalten waren. Da die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in den Verbindungen **8a** und **8c** wahrscheinlich nur in geringem Maße möglich wären, würde anstelle einer breiten eine scharfe  $\nu(\text{O-H})$ -Bande erwartet werden. Die im IR-Spektrum beobachtete breite Bande spricht somit für Spuren von Wasser im KBr.

Während der Synthese sind folgende Beobachtungen gemacht worden: Vier Äquivalente  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  werden mit einem Äquivalent *p-tert*-Butylcalix[8]aren umgesetzt. Dabei wird ein erheblicher Teil des eingesetzten  $\text{CA}[8]\text{H}_8$  nach der Umsetzung zurückgewonnen (auch wenn die Reaktionszeit mehrere Tage beträgt). Dies ist nicht der Fall, wenn acht Äquivalente  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  eingesetzt werden. Dass mehr als vier Äquivalenten des Vanadiumeduktes während der Reaktion benötigt werden, könnte als möglicher Bedarf eines Oxidationsmittels interpretiert werden. Während der Aufarbeitung konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, der laut IR-Spektrum Triethylammoniumchlorid entspricht. Anhand der isolierten Mengen ist davon auszugehen, dass die Phenoleinheiten von  $\text{CA}[8]\text{H}_8$  während der Umsetzung deprotoniert werden.

Für die Herkunft der beiden  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatome gibt es verschiedene Möglichkeiten, eine davon ist das eingesetzte Vanadiumedukt  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$ . Die Synthese von  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  birgt ein gewisses Risiko bezüglich der Reinheit der Substanz,

denn die Verbindung wird durch mehrstündiges Rühren einer  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ -Lösung in THF an Luft hergestellt (Schema 69).



Schema 69: Synthese von  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  aus  $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ .

Bei dieser Umsetzung ist die Anwesenheit von Wasser erforderlich, gleichzeitig ist  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  aber sehr hygroskopisch und bildet ein Wasseraddukt, in dem das Vanadiumatom oktaedrisch koordiniert wird:  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2(\text{H}_2\text{O})$ . Bei Einsatz des Eduktes  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  kann demzufolge Wasser als konkurrierendes Reagenz nie vollständig ausgeschlossen werden. Für die beiden dreifach koordinierten Sauerstoffatome in den Verbindungen **8a** und **8c** könnten somit zwei Moleküle Wasser als Quelle dienen. Alternativ denkbar sind zwei weitere Reaktionsäquivalente  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  als Sauerstofflieferant, auf diese könnten außerdem vier überschüssige Elektronen übertragen werden. Da bislang Versuche zur Identifizierung der Nebenprodukte nicht erfolgreich waren, kann keine der beiden Möglichkeiten ausgeschlossen werden. Für die Herkunft der dreifach verbrückenden Sauerstoffatome muss eine dritte Erklärung in Betracht gezogen werden: Denkbar wäre, dass Luftsauerstoff eingebaut wurde. Dies würde zum einen die Herkunft der zwei ( $\mu_3\text{-O}$ )-Einheiten erklären und zum anderen auf das Vorhandensein von vier Vanadium(V)-atomen hindeuten. Gegen diese Variante spricht allerdings, dass während der Synthese unter Ausschluss von Luft gearbeitet wurde.

Sowohl die Herkunft der beiden verbrückenden Sauerstoffatome, als auch die Oxidationsstufen in den drei Verbindungen **8a**, **8b** und **8c** konnte nicht geklärt werden. Von einem vierkernigen Komplex konnte eine geringe Menge rein (ESI-MS, Elementaranalyse) isoliert werden, die jedoch nicht für eine umfassende spektroskopische Charakterisierung ausreichte. Der tetranukleare Komplex sollte dennoch testweise in der Katalyse eingesetzt werden, um zu sehen, ob die Anwesenheit von vier Oxovanadiumeinheiten zu signifikanten Unterschieden in der Aktivität führt.

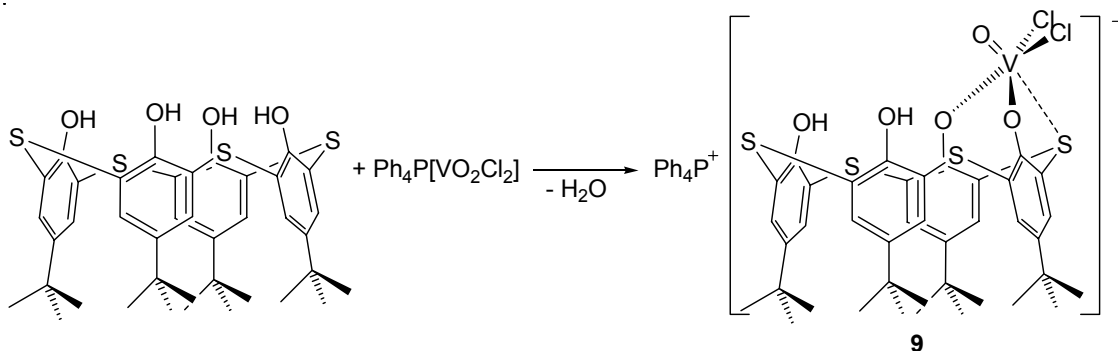
### 3.4 Mono- und dinukleare Thiacalixarenoxovanadiumkomplexe

Verglichen mit *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren ist die Chemie des Thiacalixarens kaum erforscht, was nicht zuletzt daran liegt, dass seine Synthese erst seit 1997 bekannt ist. Aufgrund der häufig gefundenen Beteiligung der Thioetherfunktionen an der Koordination von Metallatomen durch den Thiacalixarenliganden können Unterschiede in der Chemie und Reaktivität von Thiacalixarenoxovanadiumkomplexen erwartet werden. Aus diesem Grund sollten neuartige Thiacalixarenoxovanadiumverbindungen synthetisiert werden.

#### 3.4.1 Tetraphenylphosphonium[dichloro(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)oxovanadat(V)]

*p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren ( $H_4TC$ ) kann leicht nach bekannten Methoden hergestellt werden.<sup>[170, 216]</sup> Es wurde berichtet, dass Triethylamin<sup>[172]</sup> eine geeignete Base für die Deprotonierung der phenolischen Funktionen ist. Tatsächlich hat sich die Anwesenheit von Triethylamin (oder Lithiumnaphthalenid) als essentiell für die erfolgreiche Synthese von Verbindung  $Ph_4P^+4$  aus *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren und  $Ph_4P[VO_2Cl_2]$  erwiesen.

Thiacalix[4]aren reagiert jedoch mit  $Ph_4P[VO_2Cl_2]$  in THF unter Normalbedingungen bereits in Abwesenheit von Basen (Schema 70), was durch eine Farbänderung der Reaktionslösung von hellgrün nach dunkelviolett angezeigt wird. Nach der Aufarbeitung wurde eine kristalline Substanz erhalten (Ausbeute 85%), die durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert und mittels Röntgenbeugung an einem Einkristall als  $Ph_4P[(H_2TC)VOCl_2]$  (**9**) identifiziert werden konnte. Die Reinheit wurde mittels Elementaranalyse bestätigt. Die Molekülstruktur ist Abbildung 20 gezeigt.



Schema 70: Die Synthese von Verbindung **9** erfolgt in Abwesenheit von Basen.

Eine nichtkristallographische Spiegelebene verläuft durch das Zentrum des Kelchs, sowie durch die Atome V1, O1 und S3. Der Thiacalixarenligand liegt in der *cone*-Konformation vor, das Vanadiumzentrum ist 0.3540(12) Å oberhalb der Fläche, die durch die Atome O2, O3, Cl1 und Cl2 definiert wird, angeordnet.

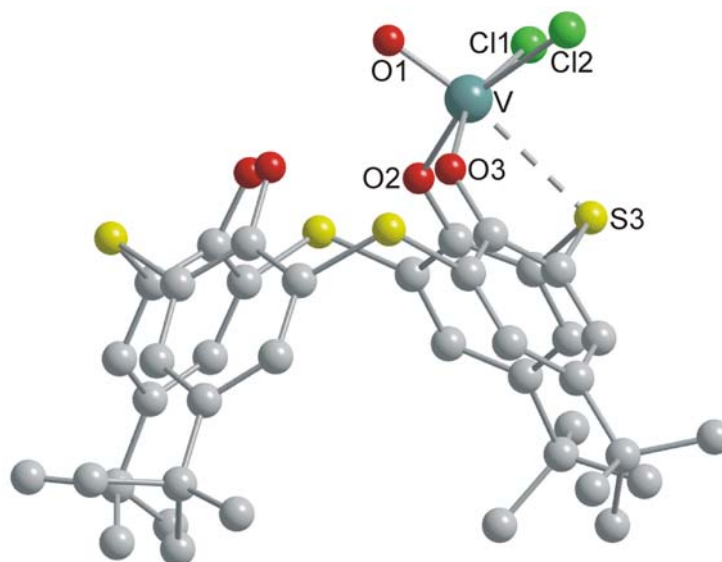


Abbildung 20: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **9** im Kristall. Das Kation, die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die O=V-Bindung liegt mit 1.600(4) Å im erwarteten Bereich für bekannte O=V-Bindungslängen. Der Abstand zwischen V1 und S3 beträgt 2.7557(19) Å; dies ist weniger als die Summe der van der Waals Radien von Vanadium (1.34 Å) und Schwefel (1.8 Å), so dass von einer bindenden Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Das Vanadiumatom ist verzerrt oktaedrisch von den Liganden umgeben. Die V–O-Bindungen V–O2 und V–O3 sind etwa gleich lang (1.912(4) und 1.874(5) Å), das gleiche gilt für die V–Cl1- und V–Cl2-Bindungen (2.300(3) und 2.308(2) Å). Die V–Cl-Bindungen sind zwar etwas länger als die V–Cl-Bindung in **1** (2.2327(11) Å), sie liegen aber in einem Bereich, der für V–Cl-Bindungen (2.25 - 2.50 Å) von Dichloro-oxovanadiumverbindungen typisch ist.<sup>[71, 217-224]</sup> Die beiden V–O-Bindungen sind länger als für Phenolatbindungen des Vanadiums üblich (1.7 - 1.8 Å).



Tabelle 17: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **9** im Kristall.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O1	1.592(4)	O1-V-O2	97.18(18)
V-O2	1.904(4)	O1-V-O3	98.81(18)
V-O3	1.877(5)	O1-V-Cl1	101.28(15)
V-Cl1	2.305(2)	O1-V-Cl2	102.06(15)
V-Cl2	2.308(2)	O1-V-S3	172.50(15)
V-S3	2.7553(16)		
d(V-O2,O3,Cl1,Cl2)	0.3539(9)		

In Lösung besitzt das Anion  $[(H_2TC)VOCl_2]^-$  die gleiche Struktur wie im Kristall. Die  $^1H$ -NMR-spektroskopischen Daten weisen auf eine Spiegelebene hin: Es wird für die OH-Gruppen nur ein Signal detektiert, es werden Signale für zwei magnetisch unterschiedliche Arylringe beobachtet und die an jedem der Ringe befindlichen Protonen sind magnetisch verschieden und koppeln miteinander. Es werden also vier Dublettsignale beobachtet, wie sie für eine Struktur in Abbildung 20 erwartet wird. Folglich können, wie erwartet, zwei Signale in Form eines Singulets für die Protonen der *tert*-Butylgruppen beobachtet werden.

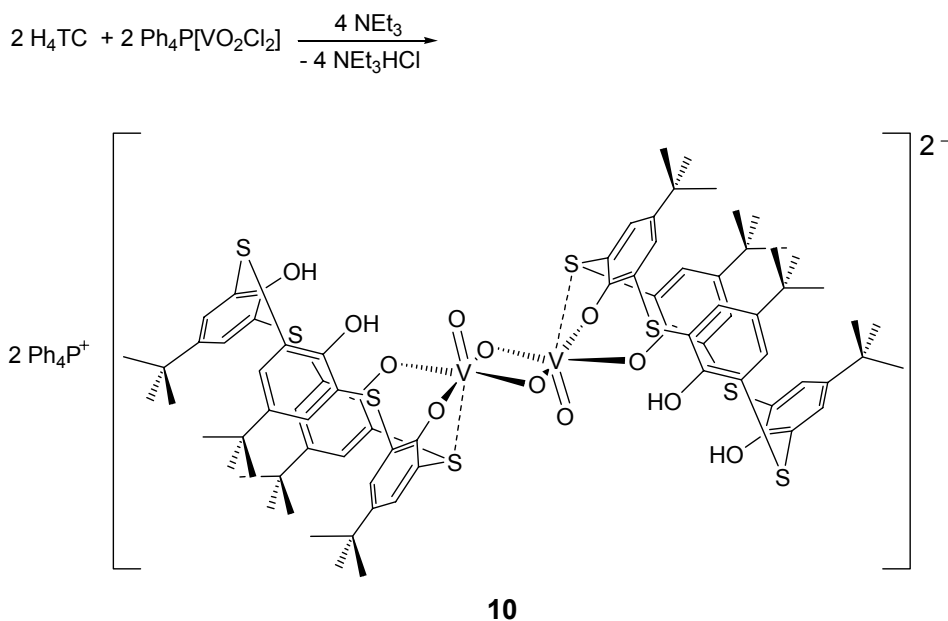
Die chemische Verschiebung des Singuletsignals im  $^{51}V$ -NMR-Spektrum beträgt -366 ppm und liegt damit zwischen den chemischen Verschiebungen ( $\delta = -223$  und  $-423$  ppm) der Signale von Verbindung **6**, in der die beiden Vanadiumatome ebenfalls oktaedrisch koordiniert sind.

Das Komplexsalz **9** wird auch erhalten, wenn ein Überschuss an  $Ph_4P[VO_2Cl_2]$  eingesetzt wird. Möglicherweise kann eine zweite  $VOCl_2^+$ -Einheit nicht auf die gleiche Art und Weise ohne einen vorausgegangenen Aktivierungsschritt an O5/O4 binden. Die Bildung von **9** erfolgt vermutlich über die Addition von zwei OH-Funktionen an eine der O=V-Einheiten unter Eliminierung von Wasser.<sup>[143]</sup> Danach müssten in Abwesenheit einer externen Base die Hydroxylgruppen von  $H_4TC$  acide genug sein, um von einem der nucleophilen Oxoatome angegriffen zu werden. Wie im Falle der herkömmlichen Calixarene sind sie aber nicht acide genug, um eine intramolekulare HCl-Eliminierung auszulösen: Das Anion in Verbindung **9** enthält noch zwei Äquivalente HCl, deren Eliminierung zum Thiaanalogon von Verbindung  $^{Ph_4P}$ **4** führen würde. Die Tatsache,

dass sich ein solcher Komplex nicht gebildet hat, ist das Ergebnis der koordinativen Absättigung des Vanadiumzentrums durch das koordinierende Schwefelatom S3. Andererseits ist für die Bildung von  $\text{Ph}_4\text{P}^+ \mathbf{4}$  die Zugabe einer Base der Stärke von Triethylamin erforderlich.

### 3.4.2 Bis(tetraphenylphosphonium)[bis{(p-tert-butylthiacalix[4]arene-dihydroxylato)}( $\mu_2$ -oxo)oxovanadat(V)]

Die Reaktion wurde in Anwesenheit einer Base wiederholt (Schema 71). Eine Lösung des Thiacalix[4]arens in THF wurde mit Triethylamin versetzt, erst dann wurde eine Lösung von  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  in THF hinzugegeben, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Nach Reinigung und Kristallisation wurde  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{H}_2\text{TC})\text{V}(\text{O})(\mu_2\text{-O})_2]_2$  (**10**) mit einer Ausbeute von 80% als isoliert.



Schema 71: Synthese von Verbindung **10** in Anwesenheit von  $\text{Et}_3\text{N}$ .

In der Molekülstruktur des Anions (Abbildung 21) sind zwei  $\text{O}=\text{V}$ -Gruppen über zwei verbrückende Oxoliganden derart miteinander verknüpft, dass sich die terminalen Oxoliganden in einer *anti*-Anordnung zueinander befinden.

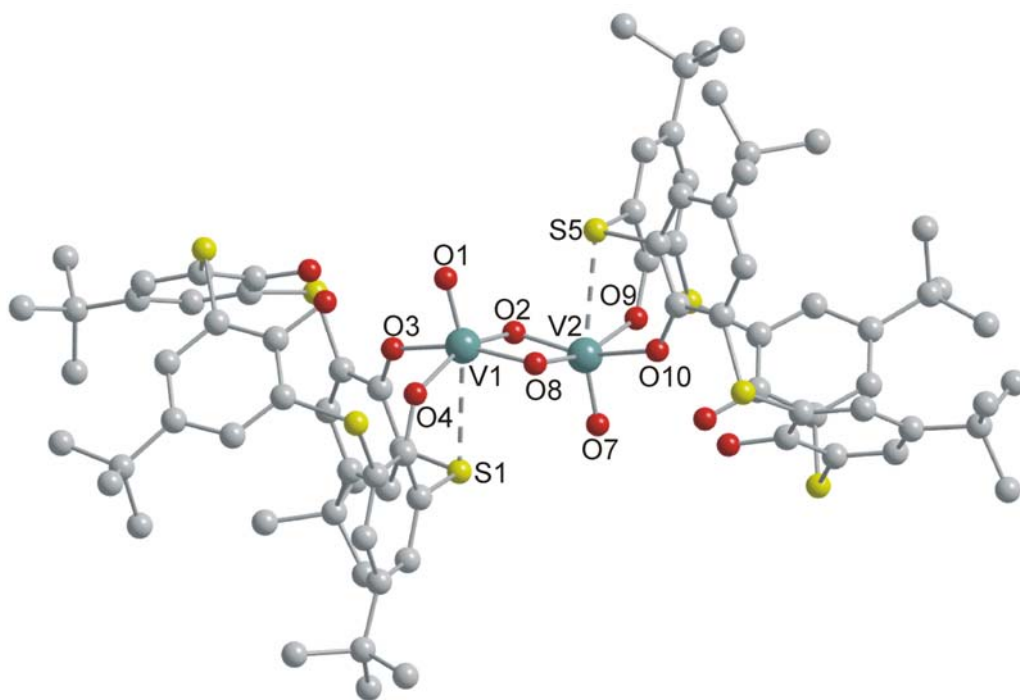


Abbildung 21: *DIAMOND* Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **10** im Kristall. Die Kationen, co-kristallisierte Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Wenn man die Schwankungen der Bindungslängen und –winkel nicht berücksichtigt, ist das Dianion  $C_s$ -symmetrisch, wobei die Spiegelebene durch die Vanadylgruppen verläuft. Jedes Vanadiumatom wird von zwei Phenolatfunktionen koordiniert. Das Vanadiumatom ist oberhalb des Kelches lokalisiert, so dass eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen V1 und S1 möglich ist. Jedes Vanadiumatom ist somit verzerrt oktaedrisch koordiniert, mit dem terminalen Oxoliganden in *trans*-Position zum Schwefelatom.

*Tabelle 18: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung 10 im Kristall.*

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
O1-V1	1.6005(10)	O1-V1-O2	105.38(7)
O2-V1	1.8635(9)	O1-V1-O3	93.97(6)
O3-V1	1.9985(10)	O1-V1-O4	99.38(4)
O4-V1	1.900(2)	O1-V1-O8	104.53(5)
O8-V1	1.8051(10)	O1-V1-S1	164.88(5)
S1-V1	2.9446(11)	V1-O2-V2	97.00(5)
O7-V2	1.5987(10)	V1-O8-V2	97.79(6)
O2-V2	1.8018(9)	O7-V2-O2	106.11(5)
O8-V2	1.8383(11)	O7-V2-O8	104.14(7)
O9-V2	1.9792(11)	O7-V2-O9	94.16(5)
O10-V2	1.9993(10)	O7-V2-O10	95.28(6)
S5-V2	2.8094(11)	O7-V2-S5	164.86(5)
d(V1-O2,O3,O4,O8)	0.3548(7)	V1-V2	2.7453(6)
d(V2-O2,O8,O9,O10)	0.3255(7)		

Das Vanadiumatom befindet sich 0.3548(7) Å oberhalb der quadratischen Grundfläche, die durch O2, O3, O4 und O8 definiert wird. Die Länge der V=O1-Bindung (1.6005(10) Å) ist vergleichbar mit der in **9**, die V–S1-Wechselwirkung ( $d(\text{V1-S1}) = 2.9446(11)$  Å) ist schwächer als die in **9** ( $2.7557(19)$  Å), und entsprechend weicht der Bindungswinkel O1–V1–S1 stärker von 180° ab ( $164.88(5)^\circ$ ). Obwohl die V–O-Einfachbindungen zum gleichen Bindungstyp gehören, unterscheiden sie sich in ihren Längen signifikant. Normalerweise sind die an den verbrückenden Oxoliganden beteiligten Bindungen sehr kurz, in diesem Fall reichen sie von 1.8018 bis 1.8635 Å, deshalb ist die V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Einheit unsymmetrisch. Die Bindungslängen zwischen den Phenolatsauerstoffatomen und den Vanadiumatomen variieren relativ stark von 1.900 bis 1.9992 Å. Sie sind länger als literaturbekannte V–O-Bindungen in Phenolat-Vanadiumverbindungen (1.7–1.8 Å), wie es auch schon für **9** beobachtet wurde (V–O2 1.904(4), V–O3 1.877(5) Å). Dies kann zum einen als Folge der Wechselwirkung zwischen Vanadium- und Schwefelatom angesehen werden. Zum anderen kommt aber auch die Starrheit des Makrozyklus’ als Ursache in Frage.

Wie im Falle von Verbindung **9** zeigt sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **10**, dass die Symmetrie der Verbindung in Lösung beibehalten wird, so dass für die Arylprotonen und die *tert*-Butylprotonen das gleiche spektroskopische Muster wie für **9** beobachtet wird. Die Bildung von **10** kann man sich folgendermaßen vorstellen: Sie wird eingeleitet durch eine doppelte HCl-Eliminierung, unterstützt durch  $\text{NEt}_3$  (das offensichtlich einen Angriff an den terminalen Oxoliganden von  $[\text{VO}_2\text{Cl}_2]^-$  verhindert), und gefolgt von der Dimerisierung des entstandenen Anions (formal  $[(\text{H}_2\text{TC})\text{V}(\text{O})\text{O}]^-$ ) über zwei Oxoliganden.

Dabei ist erstaunlich, dass die Dimerisierungsreaktion gegenüber einer weiteren Deprotonierung der Phenoleinheiten unter Eliminierung zweier weiterer Äquivalente HCl (wie im Falle von Verbindung **4**) favorisiert ist. Das kann das Ergebnis der besonderen Bindungseigenschaften des Thiactalixarenliganden sein. Zum einen verfügt das Thiactalixaren über eine etwas andere Ringgröße als die methylenverbrückten Calixarene, so dass der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen ca. 15 % größer ist. Zum anderen besitzen die Thiactalixarene mit den Sulfidbrücken eine weitere Koordinationsstelle, so dass die Koordinationssphäre des Vanadiumatoms nicht nur über die Phenoxygruppen abgesättigt werden kann.

Im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zeigt **10** ein Singulettsignal mit einer Verschiebung von -466 ppm. Verglichen mit der chemischen Verschiebung des Signals von Verbindung **9** erscheint es somit um 100 ppm zu höherem Feld verschoben. Da in beiden Komplexverbindungen die Zentralatome eine oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweisen, sind die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf die unterschiedlichen Substituenten an den Vanadiumatomen zurückzuführen. Während das Vanadiumzentrum in **10** außer durch eine Thioetherfunktion ausschließlich von Oxoliganden koordiniert wird, besitzt das Metallzentrum in **9** zwei Chloroliganden, welche für die Entschirmung verantwortlich sind. Dieser Effekt wird zunächst nicht erwartet, da Sauerstoff mit 3.5 eine höhere Elektronegativität besitzt als Chlor (2.8). Bereits 1985 wurde von REHDER<sup>[218]</sup> der Trend einer *inversen* Abhängigkeit der Abschirmung von  $d^0$  Metallzentren von der Elektronegativität ihrer Liganden beschrieben, der zunächst für  $[\text{VOX}_3]^-$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ ) und  $[\text{VY}_4]^{3-}$ -Systeme ( $Y = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) beobachtet werden konnte und ebenso bei Oxovanadiumalkoxoverbindungen auftritt.

Anhand der chemischen Verschiebungen der Signale der Verbindungen **2**, **4**, **5** und **7** konnte der Zusammenhang zwischen der Zahl der Liganden des Vanadiumatoms und

der Lage des Signals im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum gezeigt werden. Bei ähnlichen Liganden am Vanadiumatom nimmt die Entschirmung des Vanadiumzentrums mit zunehmender Koordinationszahl zu.<sup>[213]</sup> Während die Resonanzsignale von **5** und **7** mit ihren tetraedrisch koordinierten Vanadiumzentren bei relativ hohem Feld erscheinen ( $\delta = -460$  und  $-542$  ppm), nimmt die Entschirmung bei **2** mit  $\delta = -352$  ppm (5 Liganden, davon einer schwach koordinierend) und **4** mit  $\delta = -293$  ppm (5 koordinierende Liganden) zu. Für die Verbindungen **9** und **10** mit nunmehr sechs Liganden könnte eine noch stärkere Entschirmung erwartet werden. Dass das nicht der Fall ist, muss auf die Anwesenheit der Thioethersubstituenten zurückgeführt werden. Die koordinative Wechselwirkung der Thioetherfunktion bewirkt eine Abschirmung des Vanadiumzentrums.

Mit **9** und **10** lagen nun, neben den Verbindungen **4**, **5**, **6**, **7** und **8a/8c**, zwei weitere, neue Oxovanadiumkomplexe vor, ein mono- (**9**) und ein dinuklearer (**10**) Thiocalix[4]arenoxovanadiumkomplex. Im nächsten Schritt sollten die genannten Verbindungen als potentielle Katalysatoren für die Oxidation von Alkoholen mit Disauerstoff getestet und die Resultate dieser Experimente mit den Ergebnissen verglichen werden, die mit der Vergleichssubstanz  $\text{VO}(\text{acac})_2$  erzielt worden waren.

### 3.5 Katalytische Oxidation von Alkoholen mit Oxovanadium-calixaren- und -thiocalixarenverbindungen

Viele wichtige Synthesen können heterogen katalysiert unter Verwendung von Vanadium auf oxidischen Trägermaterialien durchgeführt werden, wie z. B. die ODH von Methanol oder Alkanen.<sup>[11, 225-227]</sup>

Natürlich erweisen sich molekulare Modellkomplexe bei der Wechselwirkung mit Alkanen als unreaktiv, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ODH, die erste C–H-Bindungsspaltung, durch eine hohe Aktivierungsbarriere gekennzeichnet ist<sup>[10, 15]</sup>, weshalb die heterogene Katalyse höhere Reaktionstemperaturen erfordert. Methanol und höhere Alkohole sind als Substrate reaktiver, so dass ihre Reaktionen auch mit molekularen Modellen in flüssiger Phase untersucht werden können. Jede Information, die aus derartigen Studien gewonnen wird, kann zu einem besseren Verständnis der Oxidation von Methanol an Oxovanadiumkatalysatoren beitragen und kann ebenso gut Vorstellungen zum vermutlich komplexeren Ablauf der ODH von Alkanen liefern.

## Oxidation von Alkoholen

Um die beschriebenen Verbindungen als Modellkatalysatoren für die ODH zu testen, sollten die Oxovanadiumkomplexe bezüglich ihrer Katalyseeigenschaften bei der Oxidation verschiedener Alkohole mit Sauerstoff untersucht werden. Es gibt bereits zahlreiche Methoden, um Alkohole mit organischen und anorganischen Reagenzien zu oxidieren<sup>[228]</sup>, die oft stöchiometrische Mengen des Oxidationsmittels erfordern oder zu giftigen Nebenprodukten führen. Häufig werden für die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen Cr(VI)-Verbindungen verwendet. Wässriges  $K_2Cr_2O_7$  bzw. das Jones-Reagenz<sup>\*\*</sup> oxidieren sekundäre Alkohole zum Keton und primäre Alkohole zur Carbonsäure. Der Einsatz von Collins-Reagenz<sup>††</sup>, Pyridiniumchlorochromat (PCC) oder Pyridiniumdichromat (PDC) ermöglicht die Oxidation von primären Alkoholen zum Aldehyd. Es wird angestrebt, auf den Einsatz von Cr(VI)-Verbindungen verzichten zu können, da diese im Verdacht stehen, krebserzeugend zu sein. Eine häufig angewendete Methode zur Oxidation von primären und sekundären Alkoholen, die auf den Einsatz von Cr(VI)-Verbindungen verzichtet, ist die Swern-Oxidation.<sup>‡‡</sup> Alternativ können Natriumchlorit-Wasserstoffperoxid-Gemische, das Dess-Martin-Reagenz<sup>§§</sup> oder TPAP<sup>\*\*\*</sup> eingesetzt werden. Die Durchführung katalytischer Oxidationen mit Sauerstoff ist nach wie vor ein hochinteressantes Thema. Die Verwendung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel ist insbesondere aus ökonomischer und ökologischer Sicht von Interesse. Seine Verwendung beinhaltet mehrere Vorteile, wie geringe Kosten, Sicherheit, Verfügbarkeit und Wasser als einziges Nebenprodukt. Dementsprechend viele Katalysatoren, die Übergangsmetalle enthalten, werden für die aerobe Oxidation von Alkoholen eingesetzt: Die wichtigsten von ihnen sind Kupfer<sup>[229-237]</sup>, Palladium<sup>[238-248]</sup>, Ruthenium<sup>[249-258]</sup> und Vanadium<sup>[259-267]</sup>. Ziel der Untersuchungen hier war aber nicht die Verbesserung bestehender Katalysatoren, sondern zu ermitteln, ob die synthetisierten Substanzen nicht nur als strukturelle, sondern auch als funktionale Modelle für heterogene Vanadiumoxidkatalysatoren in der ODH dienen können.

---

<sup>\*\*</sup>  $CrO_3$ , verdünnte Schwefelsäure, Aceton.

<sup>††</sup> Pyridin,  $CrO_3$ .

<sup>‡‡</sup>  $CH_3S(O)CH_3$ , Oxalsäuredichlorid, Triethylamin; Primäre Alkohole werden zum Aldehyd oxidiert.

<sup>§§</sup> Es handelt sich um ein gemischtes Anhydrid aus Aryliod(III)säure und zwei Carbonsäuren. Vorteil der Dess-Martin-Oxidation ist, dass in Abwesenheit von Basen gearbeitet werden kann.

<sup>\*\*\*</sup> Tetrapropylammoniumperruthenat:  $Pr_4NRuO_4$ . Damit TPAP in katalytischen Mengen eingesetzt werden kann, wird *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid als Cooxidans benötigt.

### Ergebnisse der Oxidationsversuche

Zur Verfügung standen die drei mononuklearen Verbindungen **4**, **5** und **9**, die drei dinuklearen Komplexe **6**, **7** und **10** sowie der tetranukleare Komplex **8a/8c**. Die Vanadiumzentren dieser Verbindungen befinden sich alle in der höchsten Oxidationsstufe +5 (für **8a/8c** kann dies nur vermutet werden); betrachtet man sie als funktionales Modell für Oberflächenspezies, sollten sie daher bereits als solche reaktiv sein. Für eine anfängliche Sauerstoffaktivierung würden d-Elektronen benötigt:  $d^0$ -Komplexe aktivieren Sauerstoff daher normalerweise nicht. Der erste Schritt eines möglichen Katalysezyklus sollte folglich in einer Reaktion mit dem Alkohol bestehen. Nach einer möglichen Oxidationsreaktion sollte Sauerstoff dazu dienen, die aktive Spezies zu regenerieren. Diese Abfolge von Schritten entspricht dem bei der Oxidation von Alkanen und Methanol an Vanadiumoxidkatalysatoren beobachteten Mars van Krevelen-Mechanismus der heterogenen Katalyse. Als Referenzsystem wurde  $\text{VO}(\text{acac})_2$  ausgewählt, von dem bekannt ist, dass es die aerobe Oxidation von 1-Phenyl-1-propargylalkohol effektiv katalysiert.<sup>[260]</sup> Da sich das Vanadiumatom in der Oxidationsstufe +4 befindet, gehört  $\text{VO}(\text{acac})_2$  zu der Kategorie von Komplexen, die Sauerstoff zuerst aktivieren und dann Substrate oxidieren.

Katalytische Mengen der synthetisierten Komplexe wurden in Acetonitril gelöst. Dabei wurde von den mononuklearen Verbindungen 1 mol%, von den dinuklearen 0.5 mol% und vom tetranuklearen Komplex 0.25 mol% eingesetzt, so dass in jeder durchgeführten Testreaktion 1 mol% Oxovanadiumeinheiten anwesend war. Es wurde Molekularsieb ( $3\text{\AA}$ ) hinzugesetzt, um während der Oxidation gebildetes Wasser zu binden. Nach der Zugabe des Alkohols wurde die Reaktionsmischung 1 bzw. 3 Stunden bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Atmosphäre von Disauerstoff gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das Verhältnis zwischen Oxidationsprodukt (außer bei 9,10-Dihydroanthracen wurden nur die Carbonylverbindungen gebildet) und nicht umgesetzter Ausgangsverbindung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt und daraus die Umsatzrate pro Stunde (TOF) berechnet.



Tabelle 19: Substratoxidation mit O<sub>2</sub> und 1 mol% **4**, **5**, **9** und VO(acac)<sub>2</sub> bzw. 0.5 mol% **6**, **7**, und **10** sowie 0.25 mol% **8a/8c** als Katalysatoren. \*Daten berechnet auf der Grundlage des Umsatzes nach 3 h oder (\*) 1 h Reaktionszeit.

†††	TOF (h <sup>-1</sup> )							
	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8*</b>	VO(acac) <sub>2</sub> *	<b>9</b>	<b>10</b>
Cyclohexanol	0	0	0	0	0	0	0	0
1-Hexanol	0	0	0	0	0	0	0	0
2-Pentanol	0	0	0	0	0	0	0	0
Benzylalkohol	0	0	1.7	0	0	12.3	27.1*	33.6*
Zimtalkohol	0	1.7	3.5	10.2	5.9	50.0	27.0*	45.0*
Crotylalkohol†††	0	0	0	0	0	9.0	4.3	12.0
1-Phenyl-1-propargylalkohol	0.7	2.3	12.9	7.7	45.1	60.0	12.0	4.0
1-Phenyl-1-propanol	0.3	0.7	0.4	0.7	3.8	2.7	14.0*	20.0*
9-Fluorenol	0	3.0	43.0	7.7	38.6	24.0	67.0*	83.4*
9,10- <i>H</i> -Dihydroanthracen	0	0.7	5.0	0.7	0.8	0	16.4	5.0
Fluoren	0	0	0	0	0	0	0	0

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Aktivität der einkernigen mit der der dinuklearen Verbindungen wurden die Mengen an eingesetztem Katalysator für die zweikernigen Verbindungen halbiert (und für **8a/8c** entsprechend geviertelt), so dass bei allen Ansätzen die gleiche Konzentration an O=V-Äquivalenten vorlag. Dies könnte zwar die dinuklearen Verbindungen in einem schlechteren Licht erscheinen lassen, z. B. wenn tatsächlich nur jeweils eines der beiden Vanadiumzentren während der Katalyse aktiv ist, doch auf diese Weise kann jede Überlegenheit einer dinuklearen gegenüber den einkernigen Verbindungen einem kooperativen Verhalten der Vanadiumzentren oder speziellen strukturellen Eigenschaften zugeschrieben werden. Um die festgestellten Umsatzraten einzuordnen, wurde wiederum mit dem Referenzsystem VO(acac)<sub>2</sub> verglichen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 19 und Abbildung 22 zusammengefasst.

††† Die Valenzstrichformeln der eingesetzten Alkohole sind im Anhang (Kapitel 6.2) zu finden.

††† Der Crotylalkohol wurde als *cis/trans*-Gemisch (12:88) eingesetzt. Es wurde ausschließlich die Bildung des thermodynamisch bevorzugten *trans*-Crotylaldehydes beobachtet.

An ausgewählten Beispielen, vorwiegend Fluorenol und 1-Phenyl-1-propargylalkohol, wurde über Blindversuche nachgewiesen, dass die Anwesenheit eines Katalysators erforderlich ist (Tabelle 20, Versuch 2), damit ein signifikanter Umsatz zwischen Alkohol und O<sub>2</sub> stattfindet. Des Weiteren konnte am Beispiel des relativ wasserunempfindlichen Katalysators **6** gezeigt werden, dass das Molekularsieb während der Katalyse keine andere Funktion ausübt als die Entfernung des Wassers: Im Falle von **6** verläuft die Katalyse in Abwesenheit von Molekularsieb in analoger Weise (Tabelle 20, Versuch 3). Wasserempfindliche Katalysatoren würden unter diesen Bedingungen natürlich hydrolysieren. Bei Abwesenheit von Sauerstoff wird bei Einsatz von 1 mol% Katalysator keine signifikante Oxidation beobachtet (Tabelle 20, Versuch 4). Wie zu erwarten, führt eine bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion zu keinen bzw. stark herabgesetzten Umsätzen (Tabelle 20, Versuch 5).

*Tabelle 20: Durchgeführte Blindreaktionen, die eine Oxidationsreaktion in Abwesenheit des Katalysators ausschließen.*

Versuch	Alkohol	Katalysator	Molekularsieb 3Å	Sauerstoff	Temperatur	Umsatz
1	x	x	x	x	80°C	x
2	x	-	x	x	80°C	-
3	x	x ( <b>6</b> )	-	x	80°C	x
4	x	x	x	-	80°C	-
5	x	x	x	x	RT	-

Für keinen der drei eingesetzten aliphatischen Alkohole 1-Hexanol, 2-Pentanol und Cyclohexanol wurde in Gegenwart von einem der Oxovanadiumkomplexe eine Umsetzung beobachtet. Dies ist nicht überraschend, da sich aliphatische Alkohole, die keine weitere Funktionalisierung enthalten, bekanntermaßen nur schwierig mit Vanadiumverbindungen oxidieren lassen.<sup>[268]</sup> Es war aber möglich, mit den Verbindungen **6**, **7** und **8a/8c** einen geringen Umsatz bei der Oxidation anderer primärer Alkohole zu erzielen: Für Zimtalkohol wurde eine Umsatzrate (TOF) von 3.5, 10.2 bzw. 5.9 h<sup>-1</sup> beobachtet, VO(acac)<sub>2</sub> erreicht hier 50.0 h<sup>-1</sup>. VO(acac)<sub>2</sub> ist sogar in der Lage, Benzylalkohol (12.3 h<sup>-1</sup>) sowie Crotylalkohol (9 h<sup>-1</sup>) zu oxidieren. Als 1-Phenyl-1-propargylalkohol und Fluorenol als Substrate getestet wurden, ergab sich folgendes Bild: Die einkernigen

Komplexe **4** und **5** führten nur zu geringen Umsätzen. Allerdings waren mit den dinuklearen Substanzen **6**, **7**, der tetranuklearen Verbindung **8a/8c** und  $\text{VO}(\text{acac})_2$  deutlich höhere Umsatzraten zwischen 7.7 und 60  $\text{h}^{-1}$  zu beobachten. Mit einer Umsatzrate von 43.0 bzw. 38.6  $\text{h}^{-1}$  ist die Aktivität der Substanzen **6** und **8a/8c** bei der Oxidation von Fluorenol 1.5fach bis doppelt so hoch wie die von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  mit 24  $\text{h}^{-1}$ .

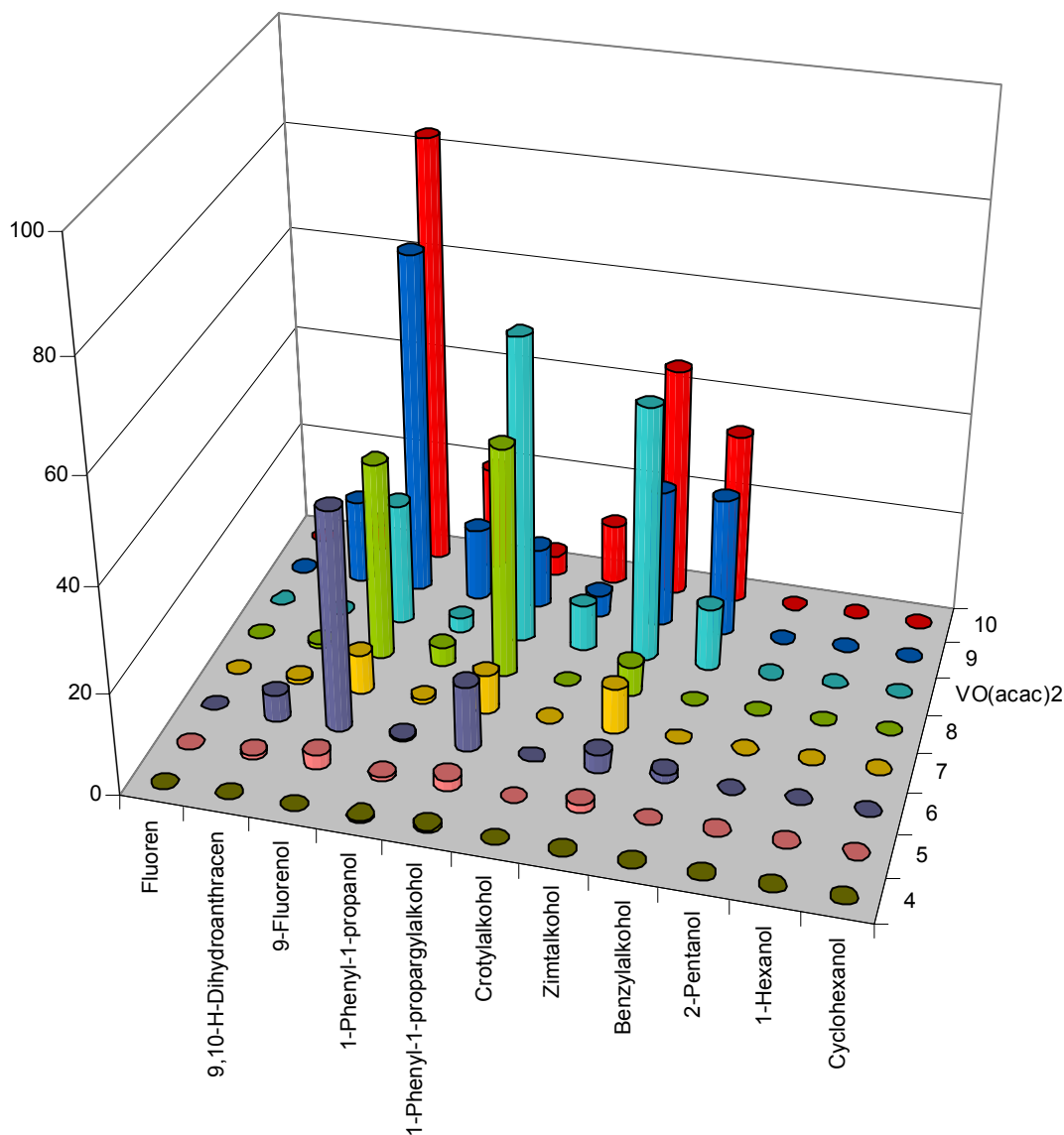


Abbildung 22: Substratoxidation mit  $\text{O}_2$  katalysiert durch die Komplexe **4** - **10** und  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . Die Werte geben die Umsatzrate pro Stunde (TOF / h) wider.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass zwei oder mehr Vanadiumzentren für eine wirksame Katalyse vorteilhaft sind; dies wiederum legt die Annahme nahe, dass die

Aktivität von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  in der Bildung einer dinuklearen aktiven Spezies in Lösung begründet ist. Die Aktivität des tetranuklearen Komplexes **8a/8c** übertrifft nur in einem Fall (1-Phenyl-1-propargylalkohol,  $45.1 \text{ h}^{-1}$ ) die Aktivität der anderen Oxovanadium(V)-calixarenkomplexe – ein deutlicher Vorteil einer Präsenz von vier statt nur zwei Vanadiumzentren ist somit nicht erkennbar.

Für alle Alkohole bis auf einen (1-Phenyl-1-propargylalkohol) wurde gefunden, dass **9** und **10** eine höhere Aktivität als die vier getesteten Calixarenoxovanadium(V)-komplexe besitzen. **10** katalysiert die Oxidation von Benzylalkohol ( $33.6 \text{ h}^{-1}$ ) und Crotylalkohol ( $12.0 \text{ h}^{-1}$ )<sup>§§§</sup> noch besser als das Referenzsystem  $\text{VO}(\text{acac})_2$ .

Das Verhalten von **10** passt hervorragend zu den vorausgegangenen Beobachtungen, die eine bessere katalytische Wirksamkeit dinuklearer Komplexe gegenüber ähnlichen mononuklearen Verbindungen aufzeigen: In allen Versuchen zeigte **10** eine bessere Aktivität als **9**, abgesehen von einer Ausnahme, 1-Phenyl-1-propargylalkohol. Gleichzeitig ist dieses Substrat jedoch das einzige, bei dem sich Oxovanadiumthiacalixarenkomplexe als weniger aktiv im Vergleich mit Komplexen, die „klassische“ Calixarenliganden enthalten, erwiesen. Aus bislang ungeklärten Gründen handelt es sich bei diesem Alkohol in Kombination mit den Thiacalixarenkomplexen offenbar um einen Sonderfall. Ganz im Gegensatz dazu wurde für die Oxidation von Fluorenol in Anwesenheit von **10** eine doppelt so hohe Umsatzrate beobachtet ( $83.4 \text{ h}^{-1}$ ) wie für **6** ( $43.0 \text{ h}^{-1}$ ), das bereits doppelt so aktiv wie das Referenzsystem ( $24.0 \text{ h}^{-1}$ ) ist. Auch die Umsatzrate, die mit **9** erzielt wird ist – insbesondere vor dem Hintergrund, dass die mononuklearen Verbindungen **4** und **5** so gut wie keine Reaktivität zeigten – erstaunlich hoch ( $67.0 \text{ h}^{-1}$ ).

### C–H-Aktivierung bei 9,10-*H*-Dihydroanthracen und Fluoren

Nachdem für einige Verbindungen eine katalytische Aktivität in der Alkoholorxidation gefunden werden konnte, sollte ein nicht funktionalisierter (aber aktivierter) Kohlenwasserstoff eingesetzt werden, um die Grenzen ihres Leistungsvermögens zu ermitteln. Ein Substrat mit vergleichsweise schwachen C–H-Bindungen, 9,10-*H*-Dihydroanthracen, wurde ausgewählt. Bemerkenswerter Weise zeigte wiederum die dinukleare Verbindung **6** Aktivität, wenn die Umsatzrate auch deutlich geringer war als bei den Alkoholen, wohingegen mit dem Vergleichssystem  $\text{VO}(\text{acac})_2$  kein Umsatz

<sup>§§§</sup> Der Crotylalkohol wurde als *cis/trans*-Gemisch (12:88) eingesetzt. Es wurde ausschließlich die Bildung des thermodynamisch bevorzugten *trans*-Crotylaldehydes beobachtet.

nachgewiesen werden konnte. Für die Katalysatoren **5**, **7** und **8a/8c** wurden geringere Umsatzraten von unter einem Prozent beobachtet. Als Oxidationsprodukte der Umsetzung in Gegenwart von **6** wurden mit einer Ausbeute pro Stunde bestimmt: Anthracen (1.7 %), 10-*H*-Anthracen-9-on (2.2 %) und 9,10-Dihydroanthracen-9,10-diol (1.2 %). Diese Produktverteilung legt nahe, dass die Oxidation zum Anthracen möglicherweise über Anthranol und Dihydroanthracendiol verläuft, analog zu einer entsprechenden Oxidation unter Verwendung von Ruthenium-Katalysatoren.<sup>[269]</sup> Gegenüber Fluoren, dessen schwächste C–H-Bindungen etwas stärker (ca. 23 kJ/mol) sind, zeigte weder VO(acac)<sub>2</sub> noch einer der potentiellen Katalysatoren mit „klassischen“ Calixarenliganden eine Aktivität.

Da die Thiacalixarenoxovanadiumkomplexe fast alle Alkohole deutlich besser oxidieren als bisher bekannte Komplexe, die den „klassischen“ Calixarenliganden enthalten, sollten auch sie auf ihre Fähigkeit, die Oxidation von aktivierten C–H-Bindungen in nicht funktionalisierten Kohlenwasserstoffen wie 9,10-Dihydroanthracen zu katalysieren, getestet werden. Von allen untersuchten Verbindungen **4–10** erwies sich **9** als die aktivste (16.4 h<sup>-1</sup>), während **10** (5.0 h<sup>-1</sup>) die gleiche Aktivität zeigte wie **6** (5.0 h<sup>-1</sup>). Als Oxidationsprodukte wurden mit einer Ausbeute pro Stunde für **9** (**10**) identifiziert: 8.2% (0.3%) Anthracen, 4.1% (2.3%) 10*H*-Anthracen-9-on und 4.1% (2.4%) 9,10-Dihydroanthracen-9,10-diol. Bei dem Versuch, Fluoren zu oxidieren, zeigte keine der Thiacalixarenoxovanadiumverbindungen eine Aktivität.

### 3.6 Reaktive Intermediate und Oxidationsmechanismen

#### 3.6.1 Mechanismen der durch **4 – 8a/8c** katalysierten Oxidationsreaktionen

Der Mechanismus, nach dem die Oxidationen mit den eingesetzten Katalysatoren **4–8a/8c** verläuft, ist noch unklar, möglicherweise liegen je nach Katalysator und Substrat unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Im Falle der V(V)-Katalysatoren wird der erste Schritt höchstwahrscheinlich in der Reaktion mit dem Alkohol bestehen (s. o.). Tatsächlich konnte nach Zugabe des Alkohols zu den aktiven Katalysatoren eine signifikante Farbänderung beobachtet werden. Die Lösung von **6** z. B. änderte ihre Farbe von schwarz-violett zu dunkelbraun. Eine weitere Änderung der Farbe wurde beim Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre beobachtet. Beispielsweise färbte sich die

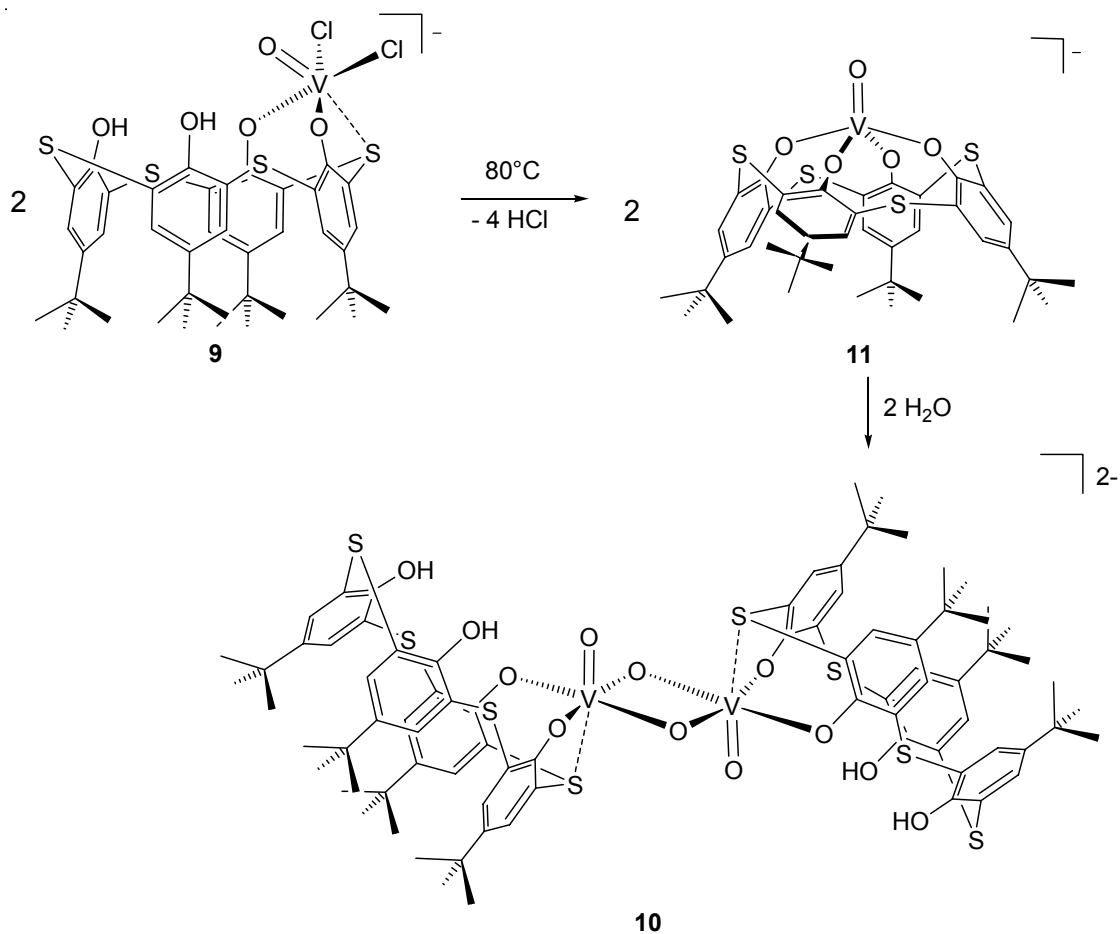
dunkle braungefärbte Lösung von **6** orange-braun.) Bislang ist es jedoch nicht möglich gewesen, ein Intermediat zu isolieren und zu identifizieren.

Etwas irritierend ist die Inertheit der Modellverbindung **4**, die auf den ersten Blick nicht erwartet wurde. Deshalb wurden weitere Reaktivitätsuntersuchungen mit dieser Verbindung durchgeführt: Eingangs wurden stöchiometrische Umsetzungen dieser Verbindung mit Tetramethylethylen (ein leicht oxidierbares Alken), Dihydroanthracen und Alkoholen durchgeführt. Dann wurde **4** als Katalysator für die Oxidation von Alkoholen (und Kohlenwasserstoffen) mit Sauerstoff in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Zn oder Mg, und schließlich als Katalysator für die Photooxidation von Benzol und Cyclohexen mit Sauerstoff getestet. In all diesen Versuchen verhielt sich **4** unreaktiv gegenüber den jeweiligen Reaktionspartnern, und es stellte sich außerdem heraus, dass diese Verbindung die terminale Oxogruppe noch nicht einmal in der Lage ist, Oxo-Transferreaktionen mit Phosphanen einzugehen. Ein möglicher Grund könnte in der negativen Ladung liegen. Andererseits erwies sich die ebenfalls negativ geladene Verbindung **6** als katalytisch besonders aktiv.

### 3.6.2 Tetraphenylphosphonium[(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren)-oxovanadat(V)]

Während der Katalyseversuche mit den Verbindungen **9** und **10** konnten interessante Beobachtungen gemacht werden: Als **9** als potentieller Katalysator für die Oxidation von Substraten verwendet wurde, die sich dann als inert erwiesen (1-Hexanol, 2-Pentanol, Cyclohexanol, Fluoren), konnte – nach der Aufarbeitung an Luft – eine Farbveränderung der Reaktionslösung von braun zu rot beobachtet werden, und es fiel innerhalb kurzer Zeit bei Raumtemperatur eine erhebliche Menge an roten, plättchenförmigen Kristallen aus. Dabei handelte es sich um Komplex **10**. Diese Beobachtung ist insofern interessant, als dass die Hydrolyse von **9** zu dem freien *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren-Liganden führt, das heißt es musste angenommen werden, dass **9** unter den Katalysebedingungen in einen anderen Komplex überführt wird, der an der Luft zu **10** hydrolysiert. Das würde bedeuten, dass **9** ein Präkatalysator ist, der erst unter Katalysebedingungen (durch Erwärmen oder Reaktion mit Sauerstoff) in einen aktiven Katalysator umgewandelt wird. Folgeuntersuchungen zeigten, dass das Erhitzen von **9** in Lösung, das heißt in Abwesenheit von Substrat und Sauerstoff (bei Anwesenheit von Molekularsieb 3 Å), bereits zu einer Änderung der Farbe von violett nach braun führt

(Schema 72). Durch Kontakt dieser Lösung mit Wasser entsteht ebenfalls **10**. Die Isolierung des braunen Produktes wurde durch Ausfällen aus einer Dichlormethanolösung erreicht. Durch Übersichten einer Dichlormethanolösung mit Hexan wurden dunkelbraune, plättchenförmige Kristalle in einer Ausbeute von 71% erhalten. Diese wurden röntgenographisch untersucht, und es stellte sich heraus, dass es sich um das Thia-analogon von **4** handelt:  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{TCV}=\text{O}]$  (**11**), welches aus Verbindung **9**, durch zweifache intramolekulare HCl-Eliminierung, entsteht.



Schema 72: Durch Erhitzen von **9** wird **11** gebildet, dass zu **10** hydrolysiert.

Anders als das Anion in Verbindung **4**, nimmt das Anion von **11** im Kristall die *paco*-Konformation ein (Abbildung 23). Das Vanadiumatom in **4** ist quadratisch pyramidal ( $\tau = 0$ ) koordiniert, während die Umgebung des Vanadiumatoms im Komplexanion von **11** einem trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeder ( $\tau = 0.65$ ) entspricht, wobei O2 und O4 die axialen Positionen besetzen ( $\text{O2-V-O4 } 171.5(3)^\circ$ ). Das Vanadiumatom ist fast perfekt in der trigonalen Ebene lokalisiert, die durch O1, O3 und O5 definiert wird: Der Abstand des Vanadiumatoms von dieser Fläche beträgt nur  $0.013(2) \text{ \AA}$ .

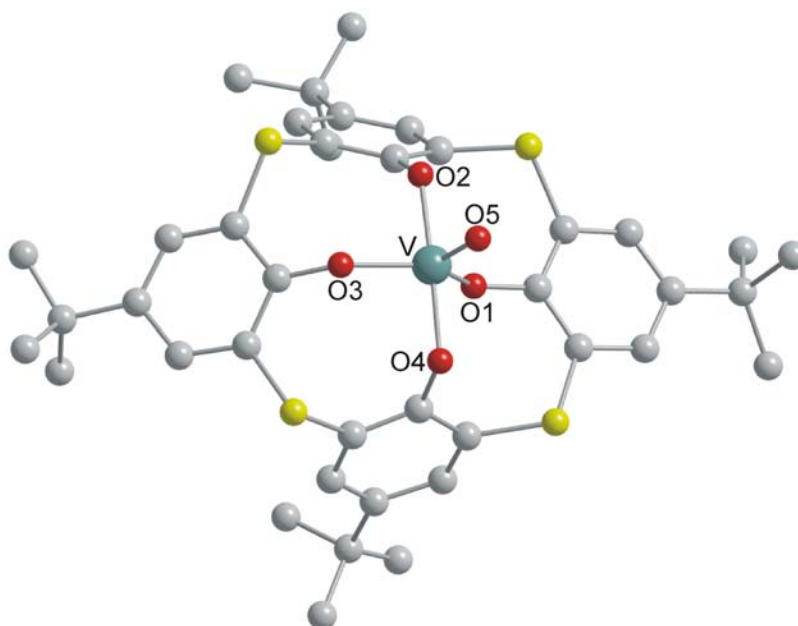


Abbildung 23: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **11** im Kristall. Das Kation, die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Mit 1.556(7) Å liegt die O=V-Bindung in einem Bereich, der für O=V-Einheiten, welche von Calixarenen koordiniert werden, typisch ist. Verbindung **11** ist damit eines der wenigen Beispiele für Metallthiacalixarenkomplexe, bei denen sich das Vanadiumatom zentral über dem Kelch ohne Koordination durch eine der Sulfidbrücken befindet (siehe Kapitel 2.2).

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungsparameter von Verbindung **11** im Kristall.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
O1-V	1.861(8)	O5-V-O1	119.4(4)
O2-V	1.916(8)	O5-V-O2	93.9(4)
O3-V	1.863(7)	O5-V-O3	108.0(4)
O4-V	1.947(8)	O5-V-O4	94.2(4)
O5-V	1.556(7)	O1-V-O3	132.6(3)
V-(O1, O3, O5)	0.013(2)	O2-V-O4	171.5(3)

Das beobachtete Signalmuster im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  stimmt mit einer  $C_4$ -Symmetrie des Moleküls überein: Es wird nur ein Signal in Form eines Singulett-s für alle aromatischen Protonen beobachtet, und ebenso zeigt sich nur ein Singulett-signal für die Protonen der *tert*-Butylgruppen. Ein Verringern der Temperatur verändert



das Erscheinungsbild des Spektrums jedoch nicht. Eine Möglichkeit zu Erklärung des Spektrums von **11** besteht in einem bezogen auf die NMR-Zeitskala schnellen Wechsel des Liganden zwischen der *paco*- und der *cone*-Konformation, so dass das Molekül in Lösung hoch dynamisch ist und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lediglich die gemittelten Signale von **11** wiedergibt. Eine andere Möglichkeit ist, dass **11** in Lösung tatsächlich eine Struktur, wie sie für **4** gefunden wurde, einnimmt.

Das  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $-259$  ppm in Form eines Singulets, dessen chemische Verschiebung damit mit der von der analogen Verbindung **4** ( $\delta = -297$  ppm) vergleichbar ist. Dies ist nicht verwunderlich, da sich beide Verbindungen in ihrer direkten Koordinationsumgebung nicht voneinander unterscheiden. Die starke Entschirmung des Vanadiumatoms in einem Oxovanadiumthiacalixarenkomplex mit fehlender Koordination durch einen Thioethersubstituenten bestätigt die oben getroffene Vermutung, dass die Koordination des Metallzentrums durch einen Thioetherliganden zu einer Abschirmung führt.

Die Identifizierung von **11** lässt einige interessante Schlüsse zu. Zum einen wird deutlich, dass, wann immer **9** als Katalysator für Umsetzungen bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  eingesetzt wird, **11** als aktive Spezies *in-situ* generiert wird. **11** reagiert mit konvertierbaren Alkoholen, wie durch einen weiteren Farbwechsel angezeigt wird, und das führt höchstwahrscheinlich zu den Carbonyl-Verbindungen. Sauerstoff wird benötigt, um das Vanadiumzentrum zu reoxidieren. Es ist ebenso klar, dass Hydrolysereaktionen im katalytischen Prozess keine Rolle spielen, da **9(11)** und **10** unterschiedliche Katalyse-Ergebnisse liefern – das heißt das Molekularsieb bindet das während der Alkoholorxidation entstehende Wasser sehr effizient.

### 3.6.3 Kinetische Untersuchungen

Während der Katalyseversuche konnte festgestellt werden, dass die beiden Thiacalixarenoxovanadiumkomplexe eine hohe Umsatzrate für die Oxidation bestimmter Alkohole aufweisen. Dabei unterscheiden sich die mit dem monomeren Komplex erzielten Resultate von denen der dimeren Verbindung, die größtenteils aktiver ist, was den Schluss nahe legt, dass eine Katalyse unter Beteiligung von zwei Vanadiumzentren effektiver oder sogar erforderlich ist. Dies wiederum legt die Frage nahe, ob Katalysen mit **9(11)** unter Beteiligung von zwei Molekülen verläuft. Um dies zu prüfen, wurden kinetische Untersuchungen am Beispiel der Oxidation des Fluorenols vorgenommen.

Die Reaktion wurde mit zwei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (0.5 mol% und 1.0 mol%) und jeweils drei Reaktionszeiten (15, 30 und 60 min) durchgeführt. Einer Reaktion pseudo-erster Ordnung entsprechend, wurde durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Differenz aus End-Konzentration (100%) und der ermittelten Konzentration des Produktes ( $\ln(I_{\text{unendlich}} - I)$ ) gegen die Zeit ( $t[\text{min}]$ ) eine Gerade mit dem Anstieg  $-k_{\text{obs}}$  erhalten.

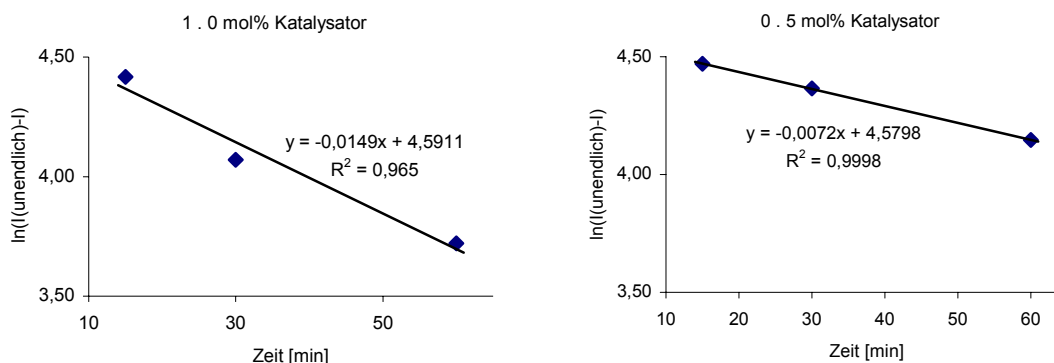
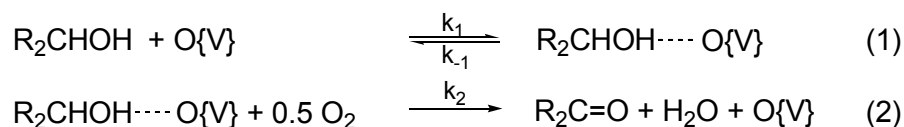


Abbildung 24: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation von Fluorenol in Anwesenheit von 11 bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen.

In Abbildung 24 sind die beiden Graphen dargestellt. Für die Konzentration des Katalysators von 1.0 mol% wurde für die Geschwindigkeitskonstante ein Wert von  $k_{\text{obs}} = 0.0149$  ermittelt, für eine Konzentration von 0.5 mol% mit  $k_{\text{obs}} = 0.0072$  ein Wert, der fast genau halb so groß ist. Zur Interpretation dieses Ergebnisses galt es nun, den Zusammenhang zwischen der Änderung der Konzentration und der Änderung der Geschwindigkeitskonstante für den Fall, dass der Mechanismus die Beteiligung eines Äquivalentes und von zwei Äquivalenten des Katalysators erfordert, zu ermitteln.

### Ein Äquivalent des Katalysator

Gleichungen 1 und 2 (Schema 73) zeigen in vereinfachter Form den möglichen Reaktionsverlauf der Oxidation unter Beteiligung eines Katalysatormoleküls „O{V}“.



Schema 73: Vereinfachter Reaktionsverlauf der Oxidation eines Katalysatormoleküls.

Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für die Reaktion mit Beteiligung eines Äquivalentes des Katalysators lautet:

$$\frac{d[R_2C=O]}{dt} = k_{\text{ges}} [R_2CHOH].$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ges}}$  setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [O_2]^{0.5} [O\{V\}].$$

Setzt man für die Konzentration des Katalysators a)  $[c]$  sowie b)  $\frac{1}{2} [c]$  ein:

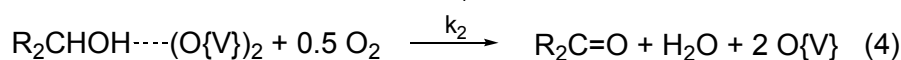
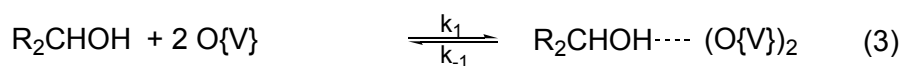
$$\text{a) } k_{\text{ges}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [O_2]^{0.5} [c]$$

$$\text{b) } k_{\text{ges}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [O_2]^{0.5} \left[ \frac{1}{2} c \right], \quad k_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [O_2]^{0.5} [c],$$

so fällt auf, dass sich die Geschwindigkeitskonstante bei halber Katalysatorkonzentration ebenfalls halbiert.

### Zwei Äquivalente des Katalysators

Für den Fall, dass zwei Katalysatormoleküle „ $O\{V\}$ “ für die Oxidation erforderlich sind, zeigen die Gleichungen 3 und 4 (Schema 74) den vereinfachten Reaktionsverlauf:



Schema 74: Vereinfachter Reaktionsverlauf der Oxidation durch zwei Katalysatormoleküle.

Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für die Reaktion mit zwei Katalysatormolekülen gleicht dem der Reaktion mit monomerem Katalysator:

$$\frac{d[R_2C=O]}{dt} = k_{\text{ges}} [R_2CHOH].$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ges}}$  unterscheidet sich jedoch:

$$k_{\text{ges}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [O_2]^{0.5} [O\{V\}]^2.$$

Setzt man für die Konzentration des Katalysators a)  $[c]$  sowie b)  $\frac{1}{2} [c]$  ein:

$$\text{a) } k_{\text{ges}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{O}_2]^{0.5} [c]^2$$

$$\text{b) } k_{\text{ges}} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{O}_2]^{0.5} \left[ \frac{1}{2} c \right]^2, \quad k_{\text{ges}} = \frac{1}{4} \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 [\text{O}_2]^{0.5} [c]^2,$$

so ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante bei halber Katalysatorkonzentration lediglich ein Viertel der ursprünglich bestimmten betragen darf.

Die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{obs}} = 0.0072$ ) bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 mol% **9(11)** ist halb so groß wie die bei einer Konzentration von 1.0 mol% **9(11)** mit  $k_{\text{obs}} = 0.0149$ . Demzufolge ist davon auszugehen, dass **9(11)** über einen Mechanismus wirkt, an dem nur Molekül des Katalysators beteiligt ist.

Um Gewißheit zu erlangen, dass jedes Katalysatormolekül **11** separat in der Lage ist, ein Molekül des Alkohols zur Carbonylverbindung umzusetzen, sollte nun versucht werden, eine Zwischenstufe des Katalysezyklus zu isolieren.

### 3.6.4 Tetraphenylphosphonium[bis(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)vanadat(III)]

Versuche, Intermediate zu isolieren, die zusätzlich funktionalisierte Alkohole (z. B. Fluorenol, Zimtalkohol oder Benzylalkohol) enthielten, wurden folgendermaßen durchgeführt: Eine braune Lösung von **11** in Acetonitril wurde mit einem Äquivalent des gewählten Alkohols und Molekularsieb 3 Å versetzt und auf 80 °C erhitzt. Nach 30 min wurde das Molekularsieb abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und die erhaltene Substanz in Dichlormethan aufgenommen und mit Hexan überschichtet. Aus einem Ansatz mit Fluorenol, in dem **11** mit  $\text{H}_4\text{TC}$  verunreinigt eingesetzt worden war, kristallisierten nach etwa einer Woche gelbe Nadeln aus, die isoliert und charakterisiert werden konnten. Das Ergebnis der Untersuchung eines Einkristalls mittels Röntgenbeugung, Verbindung  $\text{Ph}_4\text{P}[(\text{TC})_2\text{V}]$  (**12**), wird in Abbildung 25 gezeigt.

Das Vanadiumatom in **12** liegt in der Oxidationsstufe +3 vor, es wird von zwei Thiacalixarenliganden über je zwei Phenolateinheiten und eine Sulfidbrücke koordiniert. Die Koordinationsgeometrie ist verzerrt oktaedrisch.

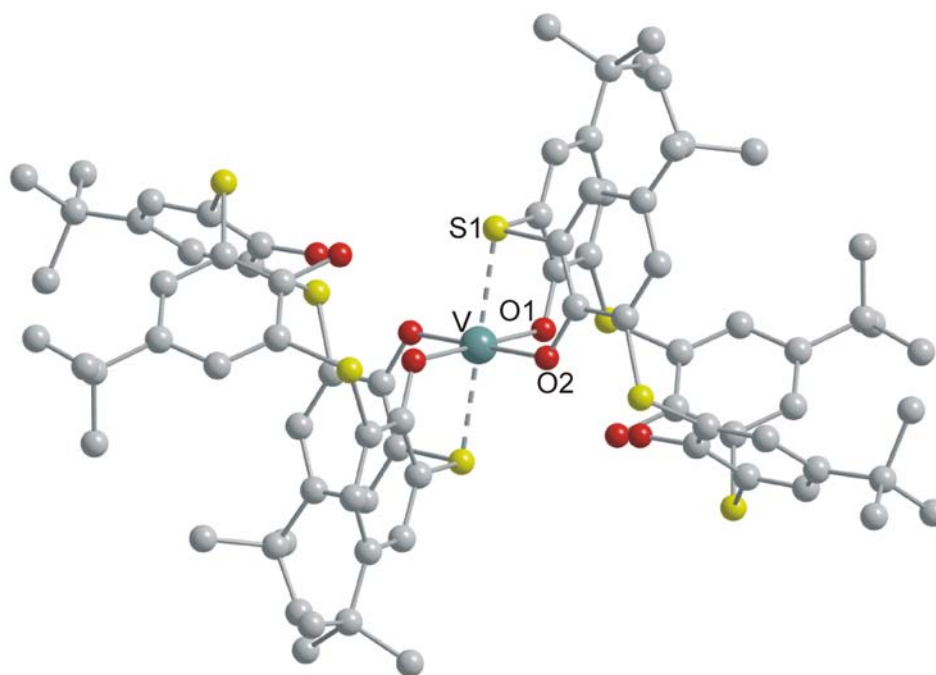


Abbildung 25: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **12** im Kristall. Das Kation, die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Vanadiumatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. In Folge dessen betragen die Winkel  $O1-V-O1'$ ,  $O2-V-O2'$  und  $S1-V-S1'$  genau  $180^\circ$  und das Vanadiumatom befindet sich genau innerhalb der durch  $O1$ ,  $O2$ ,  $O1'$  und  $O2'$  aufgespannten quadratischen Ebene. Die Bindung des Vanadiumatoms zum Schwefelatom  $S1$  ist mit  $2.459(1)$  Å deutlich kürzer als in **9** und **10**, die  $S1-V-S1'$ -Achse ist im Hinblick auf die quadratischen Ebene ( $O1$ ,  $O2$ ,  $O1'$ ,  $O2'$ ) etwas verkippt, der kleinste eingeschlossene Winkel beträgt  $83.75(12)^\circ$ .

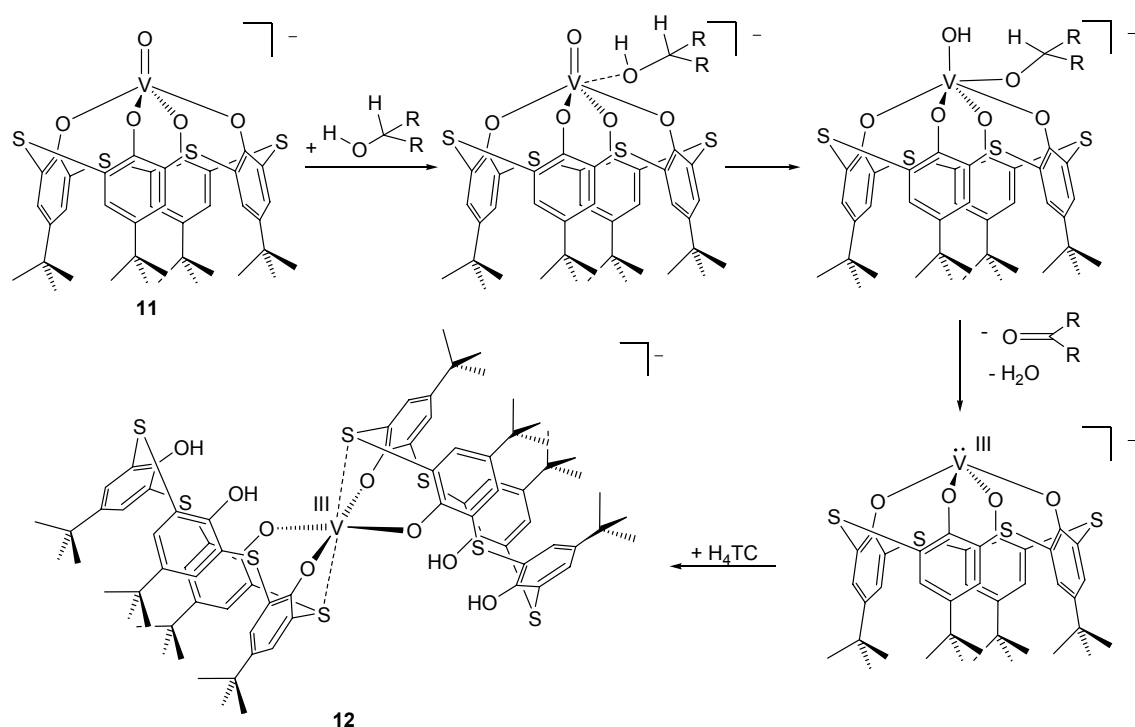
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **12**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V-O1	1.972(4)	O1-V-O2	92.1(2)
V-O2	1.953(4)	O1-V-S1	83.23(11)
V-S1	2.459(1)	O2-V-S1	84.04(12)
		O1-O2-V-S1	83.75(12)

Verbindung **12** konnte sich bilden, da **9**, aus dem **11** hergestellt worden ist, mit etwas freiem Liganden im Gemisch eingesetzt worden war. **12** ist als Produkt besonders interessant, da es möglicherweise Auskunft über die Konstitution einer Zwischenstufe

im Katalysezyklus von **11** gibt: die reduzierte Form des Katalysators nach Reaktion von **11** mit dem Alkohol. Es kann davon ausgegangen werden, dass der freie Ligand  $H_4TC$  nicht an der Oxidation des Alkohols beteiligt ist, sondern statt dessen das reduzierte Oxidans nach erfolgter Umsetzung abgefangen hat.

Verglichen mit **9(11)** liegt in **12** das Vanadiumatom in einer zweifach reduzierten Oxidationsstufe (**9(11)**: +5, **12**: +3) vor. Des Weiteren fehlt am Vanadiumatom der Oxoligand. Mit der Kenntnis, dass es sich bei **11** um einen aktiven Katalysator und unter der Annahme, dass es sich bei **12** um die abgefangene reduzierte Form handelt, lässt sich der im Schema 75 gezeigte Mechanismus für die Bildung von **12** formulieren.

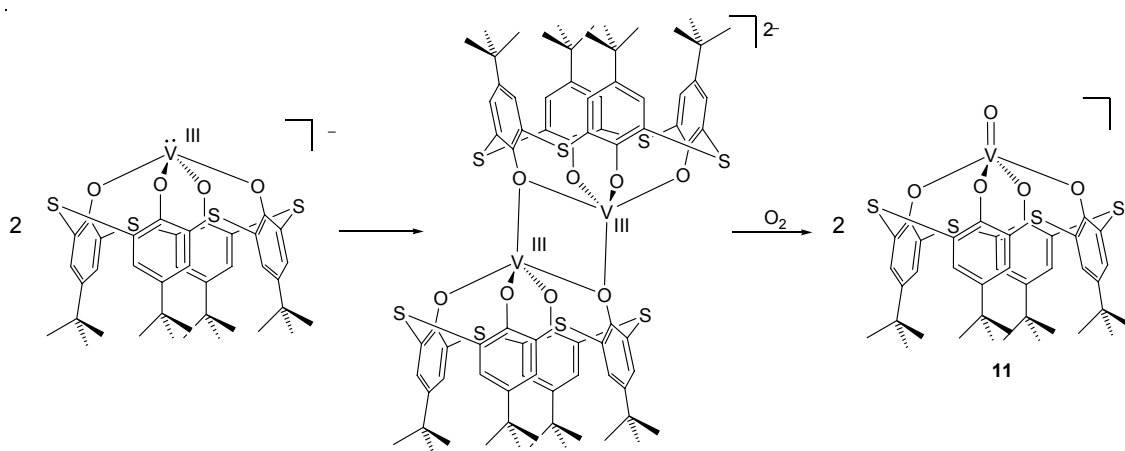


Schema 75: Vorschlag zum Mechanismus der Oxidation eines Alkohols mit **9 (11)** und anschließender Reaktion des Katalysators mit dem freien Liganden  $H_4TC$ .

Im ersten Schritt wird vermutlich der Alkohol am Vanadiumatom präkoordiniert. Im nächsten Schritt könnte – unter gleichzeitiger Ausbildung einer Metallalkoholat-Einheit – ein Proton auf die Oxogruppe übertragen werden. Im Anschluss wäre die Übertragung eines Protons vom Alkoholatliganden auf die vanadiumgebundene OH-Funktion denkbar, wobei sich ein Aqualigand bilden würde. Eine elektronische Reorganisation würde dann zu einem Keton, gebunden an ein V(III)-Zentrum führen. Schließlich werden sowohl Wasser als auch Carbonylverbindung eliminiert. Zurück bleibt ein noch immer vierfach koordiniertes Vanadium(III)-thiacalixaren, welches mit einem  $H_4TC$

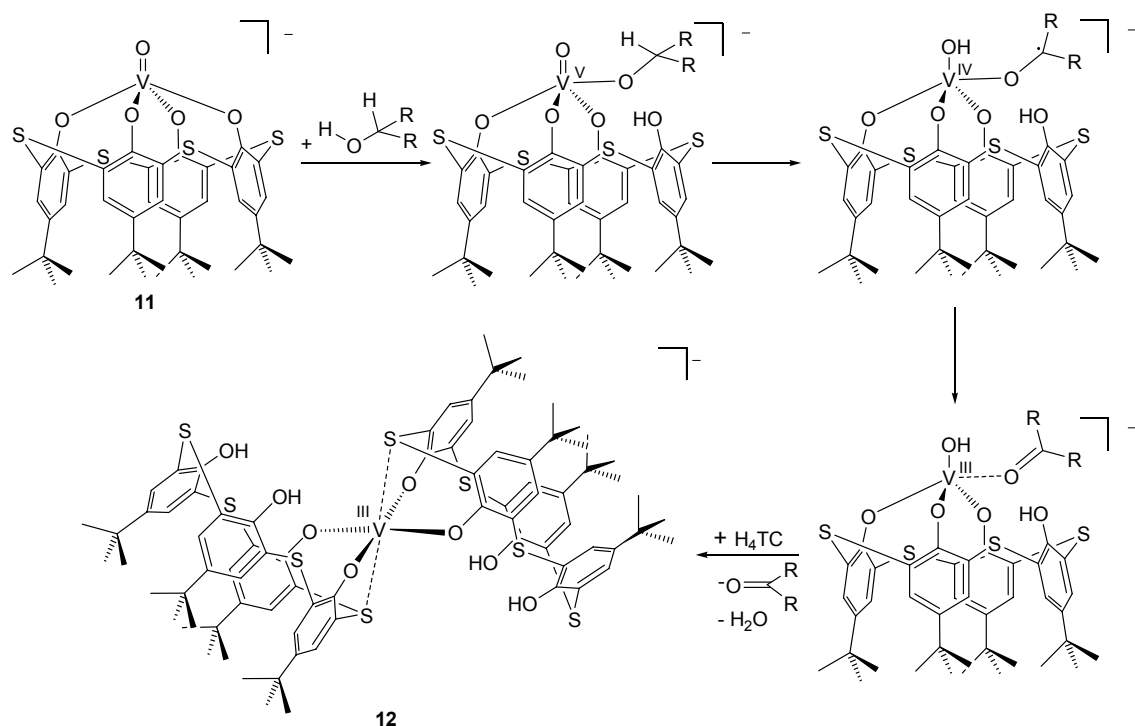
Verbindung **12** ausbilden sollte. Das Vanadiumatom wird demnach während eines Alkoholumsatzes um zwei Oxidationsstufen reduziert.

Von Vanadiumverbindungen mit methylenverbrückten Calixarenen ist bekannt<sup>[137, 161]</sup>, dass bei Abwesenheit eines fünften Liganden in axialer Position eine Stabilisierung durch Dimerisierung erfolgen kann. Bei Abwesenheit von  $H_4TC$  – also unter realen Katalysebedingungen – ist daher auch im Falle der Vanadium(III)-thiacalixarenzwischenstufe ein Dimerisieren wahrscheinlich. Der unter katalytischen Bedingungen ebenfalls anwesende Sauerstoff sollte dieses Dimer anschließend wieder in zwei Moleküle des Ausgangskomplexes **11** – also den aktiven Katalysator – überführen (Schema 76).



Schema 76: Stabilisierung des Vanadium(III)-intermediates in Abwesenheit von  $H_4TC$  durch Dimerisierung und Regenerierung des Katalysators **11** durch Oxidation mit  $O_2$ .

Obwohl dieser mechanistische Vorschlag plausibel ist, sind für die ersten Schritte auch Alternativen denkbar (Schema 77). So könnte sich der Alkohol auch beispielsweise an eine V–O-Bindung addieren; dabei würde eine Vanadiumalkoxid-Einheit sowie eine Phenolgruppe entstehen. Durch Übertragung eines Wasserstoffatoms auf den terminalen Oxoliganden entstünde eine HO–V-Einheit, in der das Vanadiumatom in der Oxidationsstufe +4 vorliegt. Im nächsten Schritt wäre die Bildung der Carbonylverbindung bei gleichzeitiger Reduktion des Vanadiumzentrums um eine weitere Oxidationsstufe denkbar, so dass nun ein Vanadium(III)-atom vorliegen würde. Unter Abspaltung von Wasser und durch die Reaktion mit einem Molekül des nicht koordinierten Liganden könnte so ebenfalls Verbindung **12** entstanden sein.



Schema 77: Alternativer Vorschlag zum Mechanismus der Oxidation eines Alkohols mit **9(11)** und anschließender Reaktion des Katalysators mit dem freien Liganden  $H_4TC$ .

In jedem Fall macht die Isolierung von **12** aber deutlich, wie Alkoholorxidationen unter Einsatz von **11** als Katalysator ablaufen könnten.

### 3.6.5 Di(Tetraphenylphosphonium)[bis(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)( $\mu_2$ -alkoholato)( $\mu_2$ -hydroxo)dioxodivanadat(IV)]

Im Falle von Katalysator **10** konnten sogar Zwischenstufen isoliert werden, die zwischen der oxidierten und der reduzierten Form stehen und Alkoholateinheiten enthalten. Wird **10** in Acetonitril mit zwei Äquivalenten Fluorenol bei 80 °C in der Abwesenheit von Sauerstoff umgesetzt, ändert sich die Farbe von rot zu hellgrün. Die Überschiebung einer Dichlormethanolösung des Reaktionsproduktes mit Hexan führt zur Bildung von hellen, gelbgrünen Kristallen (Ausbeute 45%). Mittels Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen konnte die kristallisierte Verbindung als  $(Ph_4P)_2[\{(H_2TC)-V=O\}_2(\mu_2-OH)(\mu_2-OC_{13}H_9)]$  (**13**) identifiziert werden; die zugehörige Struktur ist in Abbildung 26 (Tabelle 23, Seite 133) gezeigt.



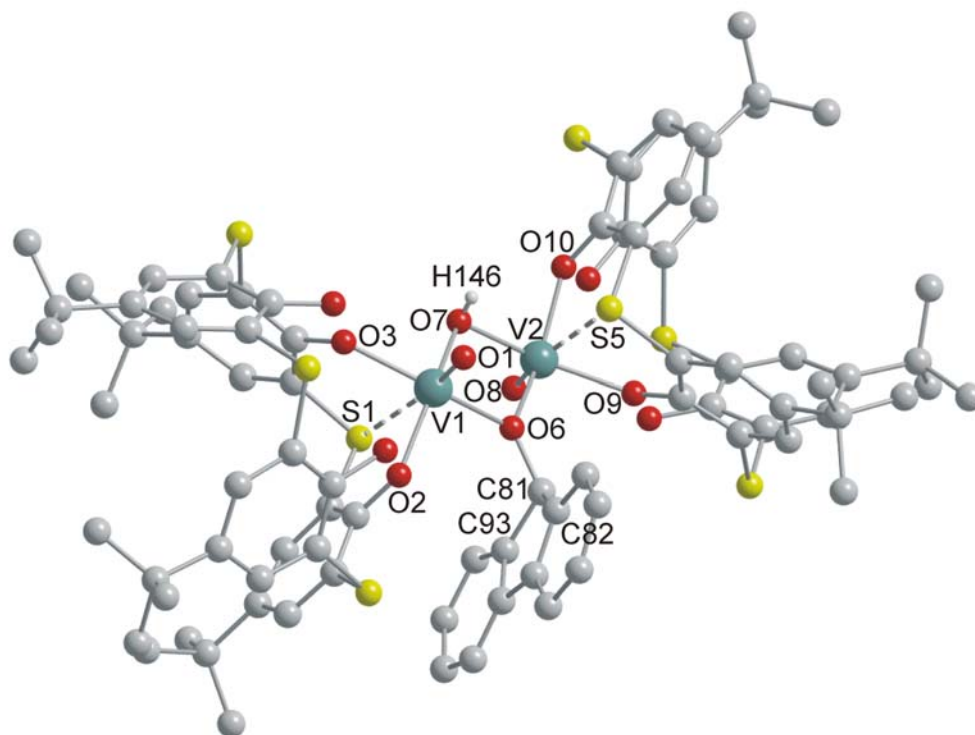
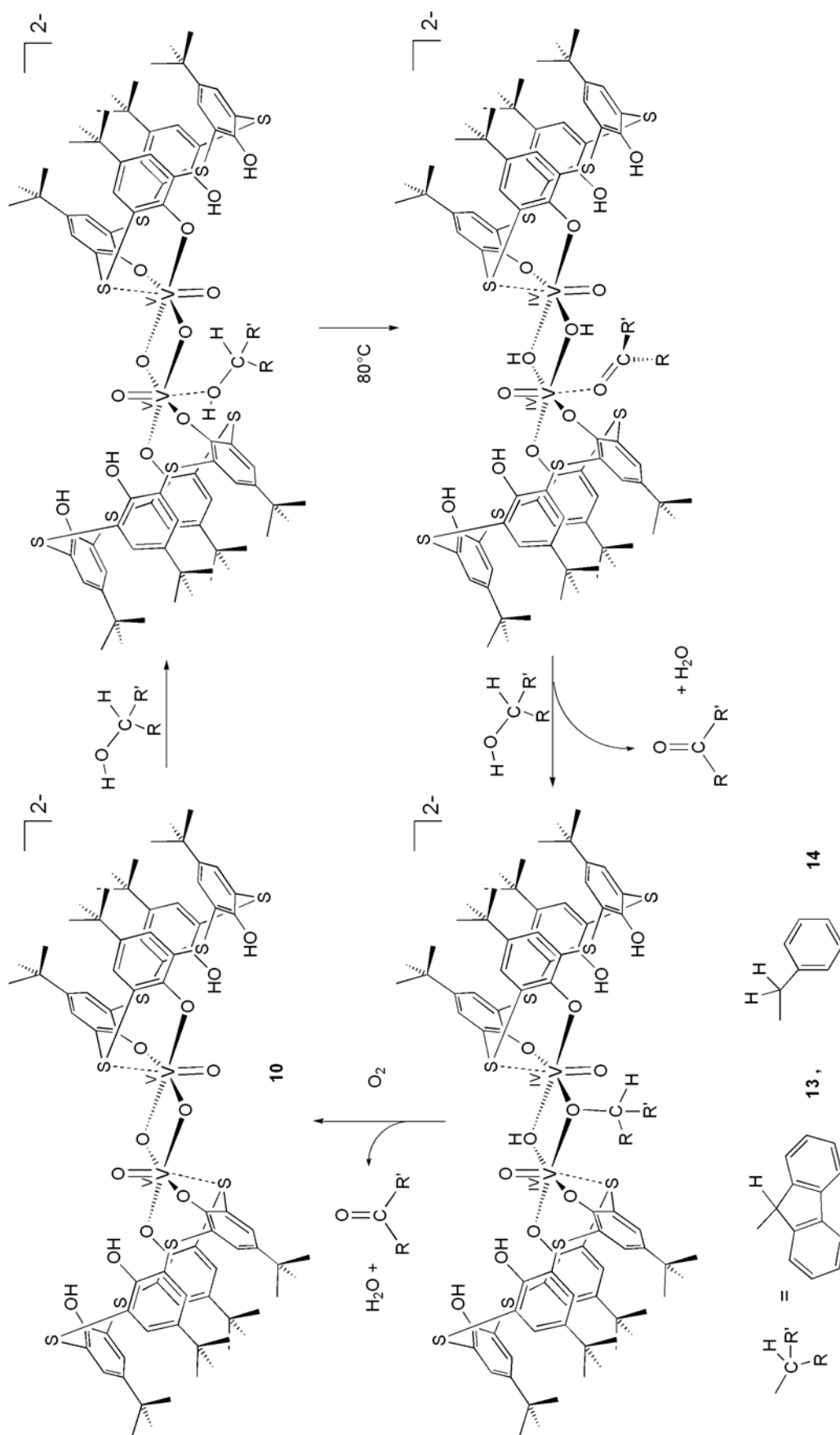


Abbildung 26: DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **13** im Kristall. Die Kationen, co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Struktur von **13** ist der von **10** sehr ähnlich, da sie formal durch Substitution einer  $\mu_2$ -O-Brücke in **10** durch einen  $\mu_2$ -OH-Liganden und der anderen durch einen Fluorenylatliganden erhalten wird. Der Fluorenylatligand kann von einem hypothetischen neutralen Fluorenylonliganden durch die C81 umgebenden Bindungswinkel eines  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms unterschieden werden. Natürlich wird der Austausch der divalenten Oxoliganden durch monovalente HO- bzw. RO-Brücken von einer Verlängerung der V–O-Bindungen begleitet (O6–V1 1.981(3) Å, O7–V1 1.995(3) Å, O6–V2 1.992(3) Å, O7–V2 1.976(4) Å). Eine weitere Folge ist, dass beide Vanadiumzentren sich nun in der Oxidationsstufe +4 befinden, das heißt in einer  $d^1$ -Konfiguration, welche prinzipiell zu einer V–V-Metallbindung führen könnte. Möglicherweise wird eine solche Bindung aufgrund des großen V···V-Abstandes von 3.127 Å (**10**: 2.7453(6) Å) nicht ausgebildet, wie durch den mittels einer Raumtemperatur-Magnetmessung festgestellten Paramagnetismus angezeigt wird. Dennoch zeigen die beiden  $d^1$ -Zentren bei Raumtemperatur eine schwache antiferromagnetische Kopplung ( $\mu_{\text{eff}} = 2.26 \mu_B$ ). Der erwartete Wert für zwei nicht miteinander koppelnde ungepaarte Elektronen beträgt  $2.45 \mu_B$ .

Auf welchem Wege ist **13** entstanden? Schema 78 zeigt einen plausiblen Katalysezyklus. Es ist nicht klar, ob eine Präkoordination des Alkohols für den Oxidationsschritt erforderlich ist, aber wenn das der Fall wäre, erfolgte dies höchstwahrscheinlich an einem Vanadiumatom durch Substitution des schwächeren und flexiblen Thioetherdonors des Thiacalixarenliganden, wie in Schema 78 (Seite 131) gezeigt. Der nächste Schritt wird vermutlich aus einer Dehydrierung (vielleicht in Form von zwei konsekutiven H-Atom-Abstraktionen) bestehen, die zum Fluorenol und einem Komplex mit zwei Hydroxo-Brücken führt. In Gegenwart von Sauerstoff könnte die Verbindung theoretisch direkt reoxidiert werden und unter Abspaltung von Wasser und Fluorenol zu **10** reagieren (das würde nur zwei der vier Oxidationsäquivalente von O<sub>2</sub> erfordern). Auf jeden Fall wird in der Abwesenheit von Sauerstoff eine der beiden Hydroxo-Brücken durch einen Alkoholatliganden ersetzt, was zu **13** führt, und diese Reaktivität ist unter Berücksichtigung des Überschusses an Alkohol in Lösung unter katalytischen Bedingungen auch dann plausibel, wenn Sauerstoff anwesend ist. Sauerstoff ist im nächsten Schritt imstande, **13** zu oxidieren und ein zweites Äquivalent Fluorenol sowie **10** freizusetzen. In diesem Prozess werden vier Elektronen und zwei Protonen benötigt, die in Kombination mit einem O<sub>2</sub>-Molekül ein Äquivalent Wasser und einen O<sup>2-</sup>-Liganden liefern, welcher notwendig ist, um **10** zu regenerieren.

Dieser mechanistische Vorschlag wird unterstützt durch die folgenden zusätzlichen Beobachtungen: Gemäß Schema 78 sollte die Bildung des Intermediates **13** durch die Reaktion von **10** mit zwei Äquivalenten Fluorenol zu einem Äquivalent Fluorenol führen – dieses konnte in der Tat nach der Aufarbeitung in der vom Intermediat abgetrennten Mutterlösung in den entsprechenden Mengen mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Reaktion mit nur einem Äquivalent Fluorenol führt wiederum zum bekannten Intermediat **13** im 1:1 Gemisch mit nicht umgesetztem **10**. Die Reaktion von **13** mit Sauerstoff führt bereits bei Raumtemperatur zu **10** und Fluorenol.



Schema 78: Vorschlag zum Mechanismus der Oxidation von Alkoholen mit Verbindung **10** als Katalysator.

Folglich ist dieser Katalysezyklus für die Oxidation von Fluorenol mit Sauerstoff, vermittelt durch **10**, glaubwürdig, und erscheint zudem auch übertragbar auf die Oxidation anderer Alkohole zu sein: Nach analoger Behandlung von **10** mit Benzylalkohol wurde das entsprechende Derivat von **13**,  $[\{(H_2TC)V=O\}_2(\mu_2-OH)(\mu_2-C_7H_7)]^{2-}$  (**14**) in kristalliner Form erhalten. **14** zeigt im Kristall eine sehr ähnliche Molekülstruktur (Abbildung 27, Tabelle 23) zu der von Verbindung **13**.

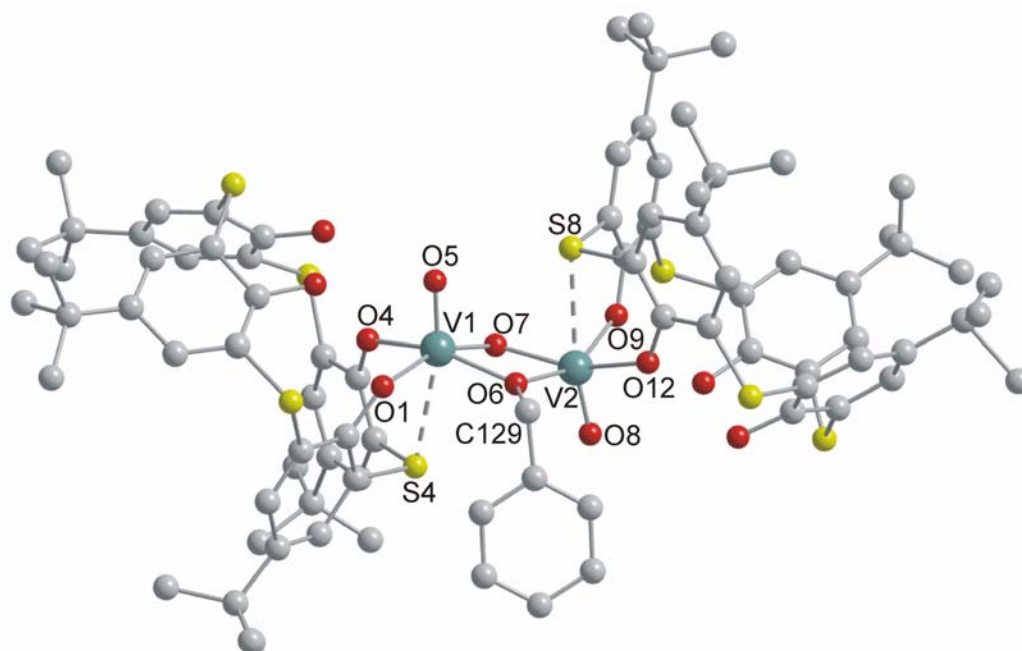


Abbildung 27: Die DIAMOND Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung **14** im Kristall. Die co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle und alle Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Es scheint also einen generellen Mechanismus für die durch **10** katalysierte Alkoholorxidation zu geben. Interessanterweise findet die Oxidationschemie an den verbrückenden Oxofunktionen statt und nicht an den ebenfalls vorhandenen terminalen Oxoliganden. Das wiederum bedeutet, dass die beschriebene Funktionsweise von **10** nicht für andere calixarenbasierte Katalysatoren gültig ist, da jeder von ihnen individuelle Charakteristika besitzt und kein weiterer eine bis( $\mu_2$ -oxo)-Einheit enthält. Dennoch veranschaulicht der Mechanismus in Schema 78, warum es für einen Katalysator auch allgemein vorteilhaft sein kann, wenn zwei O=V-Einheiten vorhanden sind:

*Tabelle 23: Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindungen 13 und 14 im Kristall.*

Bindungslängen [Å]	13	14
O1-V1	1.595(5)	1.600(8)
O2-V1	1.992(4)	2.012(8)
O3-V1	2.035(5)	2.037(8)
O6-V1	1.981(4)	2.016(9)
O7-V1	1.992(4)	2.006(8)
S1-V1	2.771(2)	2.773(4)
V1-O <sub>4</sub>	0.361(1)	0.368(2)
V1-V2	3.128(2)	3.142(3)
O6-V2	1.993(4)	2.017(8)
O7-V2	1.971(4)	1.993(9)
O8-V2	1.598(5)	1.598(8)
O9-V2	2.035(5)	2.025(8)
O10-V2	2.002(4)	2.013(9)
S5-V2	2.795(3)	2.808(4)
V2-O <sub>4</sub>	0.376(1)	0.393(2)
O7-H146	0.834(18)	-
Bindungswinkel [°]	13	14
V1-O6-V2	103.8(2)	102.3(4)
V1-O7-V2	104.3(2)	103.6(4)
V1-O6-C81	129.4(3)	129.6(7)
V2-O6-C81	126.7(3)	128.0(7)
O6-C81-C82	116.2(5)	-
O6-C81-C93	117.2(5)	-
O6-C129- C <sub>Ar</sub>	-	113.3(8)
V1-O7-H146	109(2)	-
V2-O7-H146	110(2)	-
O6-V1-O7-H146	119.6(17)	-
O6-V2-O7-H146	118.5(17)	-
Ar(O6)-Ar(O2)	13.3(3)	48.9(4)

Die Vanadiumzentren müssen nur zwischen den Oxidationsstufen +5 und +4 wechseln, während im Falle der mononuklearen Katalysatoren ein Wechsel zwischen +5 und +3 erforderlich ist. Innerhalb eines Katalysezyklus eines dinuklearen Katalysators werden zwei Moleküle des Alkohols oxidiert und die Regenerierung des Katalysators ist direkt in diesen Zyklus integriert. Für die Reoxidation der aus einem mononuklearen Katalysator entstandenen reduzierten Vanadium(III)-spezies mit  $O_2$  müssen wahrscheinlich zwei solcher Spezies vorher dimerisieren.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Oxovanadiumcalixarenverbindungen zu synthetisieren, welche Modellkomplexe für katalytisch relevante Oberflächenspezies von geträgerten Metalloxiden darstellen, und diese auf ihre Fähigkeit zur Oxidation von Alkoholen hin zu untersuchen. Es sollte der Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion der Molekülmodelle untersucht werden. Über die Isolierung von Zwischenstufen war der Reaktionsmechanismus für ausgewählte Systeme aufzuklären.

Die Reaktion von  $^{\text{Me}_2}\text{CA}[4]\text{H}_2$  mit  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  führte überraschenderweise zu dem Chlorovanadium(IV)-komplex  $[\text{Me}^{\text{e}}\text{CA}[4]\text{VCl}]$ , **1**. Eine der Methoxygruppen von  $^{\text{Me}_2}\text{CA}[4]\text{H}_2$  wurde abgespalten und jeweils ein Äquivalent HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  wurden eliminiert, so dass das Vanadiumzentrum in **1** von drei phenolischen Sauerstoffatomen und einem Chloroliganden koordiniert wird. **1** reagiert mit Sauerstoff zu der Verbindung  $[\text{Me}^{\text{e}}\text{CA}[4]\text{V=O}]$ , **2**, das heißt der Chloroligand wird durch einen terminalen Oxoliganden ersetzt und das Vanadiumatom gleichzeitig zur Oxidationsstufe +5 oxidiert. Es konnten Kristalle isoliert werden, die neben co-kristallisiertem  $^{\text{Me}_2}\text{CA}[4]\text{H}_2$ , **2** in der *paco*-Konformation enthielten. Um nähere Informationen über den Reaktionsmechanismus der Oxidation zu erhalten wurde ein Derivat von **1**,  $[\text{Me}^{\text{e}}\text{CA}[4]\text{V}(\text{OSiPh}_3)]$  (**3**), hergestellt und an diesem ebenfalls das Verhalten in Gegenwart von Sauerstoff untersucht: Auch **3** reagiert mit Sauerstoff zu **2**.

Darüber hinaus gelang die Synthese von unterschiedlichen mono- und dinuklearen, geladenen und ungeladenen Oxovanadium(V)-verbindungen. Auf unterschiedlichen Synthesewegen, unter anderem ausgehend von  $[\text{CA}[4]\text{Li}_4]$  und  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$ , konnten Salze mit dem Anion  $[\text{CA}[4]\text{V=O}]^-$ , **4**, hergestellt werden. Durch Umsetzung des mononuklearen, anionisch geladenen Komplexes **4** mit  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  wurde die mononukleare, neutrale Verbindung  $[\text{AcO}^{\text{e}}\text{CA}[4]\text{V=O}]$ , **5**, erhalten. Der dinukleare Komplex  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{HCA}[8](\text{V=O})_2]$  (**6**), welcher ein einfach geladenes Komplexanion enthält, wurde aus  $[\text{CA}[8]\text{H}_8]$  und  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  synthetisiert. Die dinukleare ungeladene Verbindung  $[\text{Me}_2^{\text{e}}\text{CA}[4](\mu\text{-O})(\text{V}(\text{O})\text{OMe})_2]$ , **7**, entstand in der Umsetzung von  $[\text{Me}_2^{\text{e}}\text{CA}[4]\text{H}_2]$  mit  $\text{VO}(\text{OMe}_3)$ . Für Verbindung **7** wurden zwei Isomere gefunden. In **7<sup>t</sup>**

befinden sich sowohl die Vanadium-gebundenen Oxoliganden, als auch die Methoxyliganden der beiden Vanadiumatome in *trans*-Anordnung zueinander. In **7<sup>c</sup>** liegt eine *cis*-Anordnung dieser Liganden vor.

Mit den Verbindungen **8a** und **8c** konnten zwei tetranukleare Oxovanadiumcalixarenkomplexe mit  $[\text{CA}[8](\mu_3\text{-O})_2\text{V}_4\text{O}_4]$ -Grundeinheiten isoliert werden. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Ausrichtung der terminalen Oxogruppen an den Vanadiumatomen voneinander. Aus einem der Ansätze, der zu **8c** führte, konnte auch eine trinukleare Verbindung **8b** kristallisiert werden, die ein  $[\text{H}_2\text{CA}[8](\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})\text{V}_3\text{O}_3]$ -Grundgerüst besitzt. Die Synthese dieser Verbindungen ist noch nicht ausgereift, und bisher konnten nur sehr kleine Mengen isoliert werden. Demzufolge mußte die Charakterisierung unvollständig bleiben, und es konnte noch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass manche der  $\mu$ -Oxoliganden zusätzlich H-Atome tragen.

Die Verbindungen <sup>Ph<sub>4</sub>P</sup>**4**, **5**, **6**, **7** und **8a/8c** wurden als Katalysatoren für die Oxidation von Alkoholen in Gegenwart von Sauerstoff getestet. Es zeigte sich, dass die dinuklearen Komplexe **6** und **7** die Oxidation von 1-Phenyl-1-propargylalkohol und Fluorenol effizient katalysieren; sie zeigten auch eine Aktivität bezüglich der Oxidation von 9,10-*H*-Dihydroanthracen. Dies gilt auch für die tetranukleare Verbindung **8a/8c**, jedoch scheint die Anwesenheit von vier Oxovanadiumeinheiten keinen weiteren Vorteil gegenüber dinuklearen Komplexen zu bringen.

Zudem wurden mono- und dinukleare Oxovanadiumkomplexe des Thiaanalogs des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens, H<sub>4</sub>TC, hergestellt und charakterisiert: Umsetzungen mit  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  lieferten zum einen die mononukleare Verbindung  $\text{Ph}_4\text{P}[(\text{H}_2\text{TC})\text{VOCl}_2]$ , **9**, und zum anderen die dinukleare Verbindung  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\{(\text{H}_2\text{TC})\text{V}(\text{O})(\mu_2\text{-O})\}_2]$ , **10**. Beide Verbindungen wurden wiederum als Katalysatoren für die Oxidation von Alkoholen in Gegenwart von Sauerstoff getestet. Sie katalysieren wirksam die Oxidation von Benzylalkohol, Crotylalkohol, 1-Phenyl-1-propanol und Fluorenol. In den meisten Fällen zeigte der dinukleare Komplex **10** eine höhere Aktivität als der mononukleare Komplex **9**. Des Weiteren stellten die beiden Thiocalixarenkomplexe in den meisten untersuchten Fällen bessere Katalysatoren dar als die Oxovanadiumkomplexe, die die „klassischen“ Calixarene als Liganden enthalten (<sup>Ph<sub>4</sub>P</sup>**4**, **5**, **6**, **7** und **8a/8c**). Das gleiche Bild ergab sich auch für die Oxidation von 9,10-*H*-Dihydroanthracen.

Weitergehende Untersuchungen führten zu dem Schluss, dass **9** als Präkatalysator wirkt und durch eine zweifache HCl-Eliminierung in die aktive Spezies  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{TCV}=\text{O}]$  (**11**),



also das Thiaanalogon von  $\text{Ph}_4\text{P}\mathbf{4}$ , umgewandelt wird. Im Zuge von Untersuchungen zum Mechanismus der Oxidation von Alkoholen mit  $\mathbf{9(11)}$  konnte in Abwesenheit von Sauerstoff ein Reaktionsintermediat in Form von  $\text{Ph}_4\text{P}[(\text{TC})_2\text{V}]$ ,  $\mathbf{12}$ , abgefangen werden, in welchem das Vanadiumatom in der Oxidationsstufe +3 vorliegt. Auf Basis der Isolierung von  $\mathbf{12}$  und kinetischen Untersuchungen konnte ein möglicher Reaktionsmechanismus formuliert werden.

Für den Komplex  $\mathbf{10}$  ergaben mechanistische Untersuchungen, dass der Oxidationsprozess an den verbrückenden Oxoliganden stattfindet und die beiden Vanadiumzentren der Verbindung während der Reaktion kooperieren. Aus der Umsetzung von Fluorenol mit  $\mathbf{10}$  in Abwesenheit von Sauerstoff konnte ein Reaktionsintermediat  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\{(\text{H}_2\text{TC})\text{V}(\text{O})\}_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-OC}_{13}\text{H}_9)]$ ,  $\mathbf{13}$ , isoliert und vollständig charakterisiert werden. Unter Einbeziehung der Ergebnisse von Untersuchungen zur Reaktivität von  $\mathbf{13}$  konnte ein Mechanismus für einen plausiblen Katalysezyklus vorgeschlagen werden. Am Beispiel der Oxidation von Benzylalkohol konnte mit der Isolierung einer analogen Zwischenstufe  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\{(\text{H}_2\text{TC})\text{V}(\text{O})\}_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-OC}_7\text{H}_7)]$  ( $\mathbf{14}$ ) die Gültigkeit dieses Mechanismus auch für weitere Alkohole nachgewiesen werden.

Es ist anzunehmen, dass jeder Katalysator nach einem spezifischen Reaktionsmechanismus funktioniert. Wie für  $\mathbf{11}$  gezeigt werden konnte, läuft die Oxidation der Alkohole bevorzugt an  $\mu_2$ -Oxobrücken ab, auch wenn gleichzeitig  $\text{O}=\text{V}$ -Einheiten präsent sind. Enthält die aktive Spezies keine  $\mu_2$ -Oxobrücke, wie es bei Verbindung  $\mathbf{9(11)}$  der Fall ist, findet die Oxidation des Alkohols an der  $\text{O}=\text{V}$ -Gruppe statt.

Die Erkenntnisse, welche hier auf der Grundlage von Untersuchungen in Lösung gewonnen werden konnten, könnten auch auf die Prozesse auf den Oberflächen von heterogenen Vanadiumoxidkatalysatoren übertragbar sein.

## 4.2 Ausblick

Ein bemerkenswertes Ergebnis der Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Verbindungen  $\mathbf{4} - \mathbf{10}$  bei der Oxidation von Alkoholen ist die hohe Aktivität von  $\mathbf{9(11)}$ , während die analoge Verbindung mit „klassischem“ Calixarenliganden  $\text{Ph}_4\text{P}\mathbf{4}$  sich als inert erwies. Durch weitere Untersuchungen zur Reaktivität von  $\mathbf{4}$  könnten die Ursachen für die geringe katalytische Aktivität von Verbindung  $\mathbf{4}$  herausgefunden werden.

In welcher Weise ein Molekül Alkohol an einem mononuklearen Katalysator koordiniert, bevor es zum ersten Redoxschritt kommt, konnte bislang nur vermutet werden. Die Isolierung einer Zwischenstufe, welche zeigt, wie Alkohole an einem mononuklearen Katalysator aktiviert und oxidiert werden, wäre wünschenswert. Weiterhin von Interesse ist die Isolierung eines Reaktionsintermediates einer der Verbindungen, die einen methylenverbrückten Calixarenliganden tragen. Im Falle der beiden dinuklearen Katalysatoren **6** und **7** bleibt die Frage, wieso dinukleare Komplexe auch dann aktiver sind, wenn keine  $V(\mu\text{-O})_2V$ -Einheiten vorhanden sind, unbeantwortet.

Zwar können auf der Grundlage dieser Arbeit die Bedeutung von terminaler Oxogruppe und verbrückenden V–O–V-Einheiten beurteilt werden, nicht jedoch die Wirkung der Verbindungsstelle der Oxovanadium(V)-einheiten zum oxidischen Träger (V–O–S, S = Support, Träger). Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Kombination verschiedener Metallzentren – Vanadium und ein Element, dessen Oxide als Trägermaterialien verwendet werden können – in einem dinuklearen Komplex mit Calixarenliganden. Die Durchführung von Oxidationsreaktionen könnte Aufschluss über die Funktion einer hypothetischen V–O–S-Einheit geben und darüber, welche der anwesenden Funktionalitäten bevorzugt an der Oxidation von Alkoholen beteiligt sind.

## 5 Experimentelles

### 5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Sämtliche Reaktionen wurden unter einer Inertgasatmosphäre mittels der *Schlenk*-Rohr-Technik oder in einer Inertgas-Box (Glovebox) der Firma *MBraun* durchgeführt. Diese Handschuhboxen wurden mit Schutzgasen (Firma *Air Liquide*) der Qualitäten 4.8 (Ar) bzw. 5.0 (N<sub>2</sub>) betrieben. Der für die Oxidationskatalysen eingesetzte Disauerstoff (3.7) stammte ebenfalls von der Firma *Air Liquide*. Alle Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, vor dem Einsatz durch mehrtägiges Destillieren unter Rückfluss unter Argon in Umlaufdestillationsapparaturen oder mittels eines *Solvent Purification Systems* (Firma *MBraun*) getrocknet. Filtrationen wurden mit zuvor ausgeheizten Edelstahl-Kanülen durchgeführt, welche mit Glasfaserfiltern (Whatman®) umwickelt waren. Zum Transfer von Lösungsmitteln und Reaktionslösungen kamen zuvor ausgeheizte Edelstahlkanülen zum Einsatz. Alle Glasgefäße wurden in Isopropanol/KOH gereinigt, in einem Bad mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, entionisiertem Wasser gespült und an Luft oder bei 70 °C im Ofen getrocknet. Vor der Verwendung wurden alle Glasgefäße im Vakuum ausgeheizt. Die Lagerung von Verbindungen erfolgte in der Glovebox.

### 5.2 Methoden der Charakterisierung

#### Elementaranalysen

Die Proben wurden unter Argonatmosphäre in Zinnschiffchen gefüllt und nach möglichst dichtem Falten an Luft eingewogen. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Zentralen Analytik am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Die CHN Verbrennungsanalysen wurden mit einem CHNS-932 Analysator der Firma *LECO* durchgeführt. Die Bestimmung des Chlorgehaltes erfolgte durch Titration mit Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nach einem Substanz-Aufschluss nach SCHÖNINGER.

## ESR-Spektroskopie

Zur Anfertigung der ESR-Spektren wurden Proben als Feststoffe oder Lösungen in Quarzröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3 mm unter Argonatmosphäre verschlossen. Die Messungen erfolgten am Institut für Chemie an einem ERS 300 X-Band ESR-Spektrometer der Firma *Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau Adlershof* bei einer Meßfrequenz von 9.2 GHz.

## IR-Spektroskopie

Alle infrarotspektroskopischen Messungen wurden an einem *Shimadzu FTIR-8400S* Infrarot-Spektrometer, das über eine Trockenluftspülung verfügte, durchgeführt. Die Frequenzangaben  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  gelten für die Lage der Maxima der Infrarot-Absorptionsbanden. Zur Präparation wurden die Substanzen mit wasserfreiem Kaliumbromid in einem Achatmörser in der Glovebox verrieben.

## Bestimmung des magnetischen Momentes ( $\mu_{\text{eff}}$ )

Messungen des Magnetischen Momentes erfolgten mit einer Magnetwaage Magway MSB (Mk1) der Firma *Alfa*. Für die Messung des magnetischen Momentes  $\mu_{\text{eff}}$  wurden Einkristalle der jeweiligen Verbindung in einem Achatmörser verrieben, in geeignete Glaskapillaren überführt und verdichtet. Die Kapillare wurde luftdicht verschlossen und das magnetische Moment bei Raumtemperatur gemessen. Zur Korrektur wurden Messungen der ungefüllten Kapillare und diamagnetischer Edukte durchgeführt. Die Berechnung des magnetischen Momentes erfolgte aus der molaren Suszeptibilität nach folgenden Formeln:

$$\chi_g = C \cdot L \cdot (R - R_0) / (m \cdot 10^9) \quad \begin{array}{l} \text{Kalibrierkonstante } C = 1.23226 \\ \text{Füllhöhe } L / \text{ cm} \\ \text{Messwert } R \\ \text{Messwert der ungefüllten Kapillare } R_0 \\ \text{Masse } m / \text{ g} \end{array}$$
$$\chi_M = \chi_g \cdot M \quad \text{Molare Masse } M / \text{ g mol}^{-1}$$
$$\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi_M \cdot T)^{0.5} \quad \text{Temperatur } T / \text{ K}$$

$\mu_{\text{eff}}$  wird in der Einheit  $\mu_B$  angegeben. Die Korrektur mit der diamagnetischen Suszeptibilität einer möglichst ähnlichen Substanz erfolgte unter der Annahme, dass sich die

molare Suszeptibilität aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil zusammensetzt:

$$\chi_M^{\text{para}} = \chi_M^{\text{meas}} - \chi_M^{\text{dia}} \quad [270]$$

Als effektiver hat sich jedoch die folgende Möglichkeit der Korrektur erwiesen:

$$\chi_M^{\text{dia}} = 0.5 \cdot M \cdot 10^{-6} \quad \text{****}$$

Der erhaltene Wert für  $\mu_{\text{eff}}$  wird mit dem erwarteten Wert verglichen. Während sich das magnetische Moment einkerniger oder mehrkerniger Komplexe, mit magnetischer Kopplung der ungepaarten Elektronen nach:

$$\mu_{\text{so}} = g \cdot \sqrt{S(S+2)}, \quad \text{mit } S = \text{Zahl der ungepaarten Elektronen und}$$

$g = g\text{-Faktor, für Elektronen gilt } g = 2$

berechnet, setzt sich das für mehrkernige Komplexe mit reinem Spinmagnetismus wie folgt zusammen:

$$\mu_{\text{so}} = g \sqrt{\sum_n S_n(S_n+1)}, \quad \text{mit } S = \text{Gesamtspin des Metallzentrums und } g = g\text{-Faktor.}$$

Für einen zweikernigen Komplex mit zwei ungepaarten Elektronen wird z. B. ein Wert von  $\mu_{\text{so}} = 2.45 \mu_B$  erwartet.

### Massenspektrometrie

Die Messungen wurden an einem Massenspektrometer des Typs *Thermo Finnigan LTQMS, AP-ESI* Spektrometer mittels Elektrosprayionisation (ESI-MS) durchgeführt. Die relativen Intensitätsangaben in Klammern sind in Bezug auf die Intensität des Basis-Peaks im Spektrum (100 %) aufgeführt. Es wurden nur die Fragmente mit einer relativen Intensität größer 10 % aufgelistet.

### NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs AM-300, DPX-300, und AV 300 und AV 400 der Firma *Bruker* in 5-mm-NMR-Röhrchen aufgenommen. Bei besonders luft- bzw. wasserempfindlichen Proben kamen, in einer Glovebox befüllte, mit einem Young-Hahn ausgestattete NMR-Röhrchen zum Einsatz. Die in diesen Fällen verwen-

---

\*\*\*\* Erfahrungswert der Arbeitsgruppe von F. Meyer, Göttingen.

deten deuterierten Lösungsmittel wurden in einem Evakuier-Gefrier-Zyklus entgast, mit Argon gesättigt und über Molekularsieb (3 bzw. 4 Å) gelagert. Es wurde ein QNP-Messkopf ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) verwendet und die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren protonenentkoppelt aufgenommen. Die Lage der Resonanzsignale ( $\delta$ ) ist für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Die Kalibrierung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erfolgte intern gegen das Restprotonen-Signal des deuterierten Lösungsmittels und in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren intern gegen das  $^{13}\text{C}$ -Signal des jeweiligen Lösungsmittels. Die Lage der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Signale ( $\delta$ ) ist relativ zu  $\text{VOCl}_3$  angegeben.

### Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen

An geeigneten Einkristallen wurden Röntgenbeugungsexperimente mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ) bei variabler Scanbreite durchgeführt. Die Reflexe der an den Einkristallen gebeugten Röntgenstrahlen wurden dabei mit den Einkristall-Diffraktometern IPDS und IPDS2T der Firma *STOE & Cie* registriert.

Die Kristalle wurden in der Glovebox in hochviskosem perfluoriertem Polyether vorbereitet, unter einem Lichtmikroskop auf Eignung untersucht und mit Siliconfett auf einem Glasfaden befestigt. Nach beendeter Messung und Datenreduktion erfolgte die Korrektur der Lorentz- und Polarisierungseffekte. Die Strukturen wurden mit Hilfe direkter Methoden gelöst und alle Nichtwasserstoffatome gegen  $F^2$  mit anisotropen Strukturfaktoren verfeinert.<sup>[271, 272]</sup> Die Positionen der Wasserstoffatome wurden, wenn nicht anders beschrieben, in idealer Geometrie (Reiter-Modell) berechnet. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm DIAMOND (Version 3.0).

## 5.3 Edukte und Liganden

Triethylamin, Naphthalin, Natrium, Lithium, Alkohole für die Oxidationskatalyse und Molekularsieb 3Å wurden käuflich erworben oder stammten aus dem Altbestand des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. Triethylamin wurde vor der Verwendung über  $\text{CaH}_2$  getrocknet, umkondensiert und in mehreren *pump-and-freeze*-Zyklen entgast. Naphthalin wurde in der Glovebox gelagert, ebenso wie Natrium und Lithium. Pulvriges Molekularsieb 3Å wurde vor seinem Einsatz mehrere Tage bei 250 °C im Vakuum getrocknet und anschließend in der Glovebox gelagert.

Nicht kommerziell erhältliche Substanzen wurden nach den in Tabelle 24 aufgelisteten Synthesemethoden hergestellt.

Tabelle 24: Synthesen nicht kommerziell erworbener Substanzen.

Substanz	Literatur
VO(acac) <sub>2</sub>	[273]
VCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	[274]
VCl <sub>3</sub> (THF) <sub>3</sub>	[275]
VOCl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	[276]
VO(OMe) <sub>3</sub>	[277]††††
Ph <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> P[VO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[278, 279]
Ph <sub>4</sub> P[VO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[278, 279]
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> P[VO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[278, 279]
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> NVO <sub>3</sub>	[280]
<sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N[VOCl <sub>4</sub> ]	[281, 282] ††††
Dimethyl- <i>p-tert</i> -butylcalix[4]aren	[283]
<i>p-tert</i> -Butylcalix[4]aren	[284]
<i>p-tert</i> -Butylcalix[8]aren	[285]
<i>p-tert</i> -Butylthiacalix[4]aren	[286]

Die für diese Synthesen erforderlichen Reagenzien VCl<sub>4</sub>, VCl<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NH<sub>3</sub> (g), Ph<sub>4</sub>PCl, Ph<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>PCl, <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>PCl, <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NOH, *p-tert*-Butylphenol, Formaldehyd, CH<sub>3</sub>I, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Schwefel wurden käuflich erworben oder stammten aus dem Altbestand des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. VCl<sub>4</sub> wurde nach Anbruch eines Gefäßes vollständig zu VCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> umgesetzt, welches in der Glovebox bei –30 °C aufbewahrt wurde. Aus VCl<sub>3</sub> wurde VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> hergestellt und dieses in der Glovebox gelagert. VOCl<sub>3</sub> wurde zur besseren Handhabung in ein Young-Hahn-

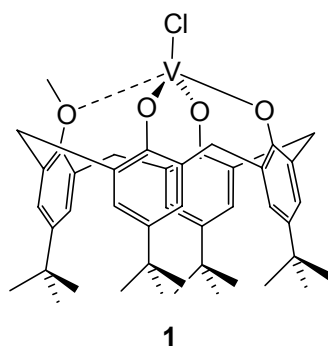
†††† Die Synthese wurde wie in der Literatur beschrieben durchgeführt. Zur besseren Reinigung wurde die Substanz aber anders als angegeben bei 50 bis 60 °C im Vakuum sublimiert. Eine Sublimation war auch nach längerer Lagerung der Substanz (ca. ab zwei Monaten) erforderlich.

†††† Eine alternative Synthesemethode wurde entwickelt: <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NVO<sub>3</sub> (1.00 g, 2.93 mmol) wurde mit äquimolaren Mengen an POCl<sub>3</sub> (450 mg, 2.93 mmol) in Ether (200 ml) bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stunden wurde die helle Lösung von einem dunklen, roten Feststoff abfiltriert. Dieser wurde in 15 ml Dichlormethan aufgenommen, die Lösung nach Filtration auf 5 ml eingengt und auf –30 °C gekühlt. Nach 6 Stunden war das Produkt in Form quadratischer Plättchen auskristallisiert. Die Ausbeute betrug 1.25 g (95 %). Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>NVOCl<sub>4</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 536.15 g · mol<sup>–1</sup>), Ber.: C: 38.08, H: 7.14, N: 2.61%; Gef.: C: 37.11, H: 7.05, N: 2.76%. (Die Chloridbestimmung war aufgrund von Störungen durch den relativ hohen Vanadiumgehalt nicht möglich.)

Gefäß überführt und bei 0 °C gelagert. Alle anderen Substanzen wurden ohne Vorbehandlung eingesetzt. Alle Vanadiumedukte, bis auf  $V_2O_5$ ,  $VOCl_3$ ,  $VCl_4$  und  $VO(acac)_2$ , wurden in der Glovebox gelagert.

## 5.4 Vanadium(IV)-verbindungen des *p*-tert-Butylcalix[4]aren

### 5.4.1 Chloro(methyl-*p*-tert-butylcalix[4]aren)vanadium(IV)



#### *Methode I*

Eine Lösung von 1.25 g (1.85 mmol) Dimethyl-*p*-tert-butylcalix[4]aren in 15 mL Toluol wurde zu einer Lösung von 0.52 g (1.85 mmol)  $VOCl_2(THF)_2$  in 15 mL Toluol kanüliert und 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Die erhaltene rotbraune Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der zurückgebliebene dunkle Feststoff mit Hexan (2 x 10 mL) extrahiert und die Lösung vom Feststoff abfiltriert. Durch Kühlen der Hexan-Lösung auf –30 °C wurden 1.28 g (1.71 mmol, 92.4%) des rotbraunen Produktes erhalten.

#### *Methode II*

Eine Lösung von 0.46 g (0.68 mmol) Dimethyl-*p*-tert-butylcalix[4]aren in 5 mL Toluol wurde mit einer äquimolaren Menge  $VCl_4(THF)_2$  (0.25 g, 0.68 mmol) in 5 mL Toluol versetzt und 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen zur Trockne wurde der dunkle Feststoff mit 10 mL  $CH_2Cl_2$  extrahiert, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrates im Vakuum entfernt. Durch Extraktion des dunkelbraunen Feststoffs mit 10 mL Hexan, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden 0.37 g (0.49 mmol, 72.9 %) des Produktes erhalten.

**Smp.:** 119 °C (*Zersetzung*)



**Spektroskopische Daten:**

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3050 (w), 3023 (w), 2960 (s), 2904 (m), 2867 (m), 2828 (w), 1603 (w), 1481 (s), 1457 (s), 1394 (m), 1362 (m), 1300 (m), 1248 (m), 1203 (s), 1121 (w), 1103 (w), 1093 (w), 1002 (m), 942 (m), 873 (s), 814 (w), 798 (s), 729 (m), 695 (w), 586 (m), 447 (m), 428 (m).

*ESR:* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $g = 1.88328$ ,  $a = 0.203$  GHz,  
(Feststoff):  $g = 1.86430$ ,  $a = 0.203$  GHz

**Elementaranalyse:**

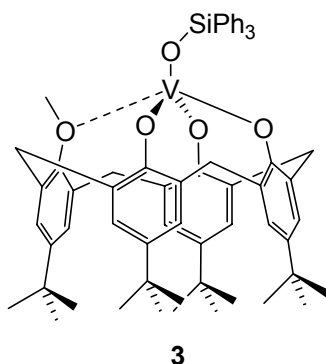
$\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{ClO}_4\text{V}$  ( $M = 746.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 72.42, H 7.43, Cl 4.75%

Gef.: C 73.14, H 7.92, Cl 5.25%

**Reaktion von 1 mit Sauerstoff im NMR-Rohr**

7 mg (0.008 mmol) **1** wurden in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst, die Lösung wurde in ein Young-Hahn-NMR-Rohr gefüllt und die überstehende Gasphase mit Sauerstoff (ca. 4.5 mL, 50 eq., 0.2 mmol) gespült. Es wurde im Anschluss und danach alle 24 Stunden ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

**5.4.2 (Methyl-*p*-tert-butylcalix[4]aren)triphenylsilanolatovanadium(IV)**

$\text{NaOSiPh}_3$

Eine Suspension von  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (1.00 g, 3.62 mmol) in THF (10 ml) wurde mit 1.2 Äquivalenten NaH (104 mg, 4.34 mmol) versetzt. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die farblose Lösung von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert

und nach Einengen zur Trockne NaOSiPh<sub>3</sub> quantitativ (1.06 g, 3.56 mmol, 98.5%) als farbloser Feststoff erhalten.

Zu einer rotbraunen Lösung von 0.25 g (0.34 mmol) [<sup>Me</sup>CA[4]VCl] (**1**) in 5 mL THF wurde unter Rühren eine Lösung von 0.10 g (0.34 mmol) NaOSiPh<sub>3</sub> in 5 mL THF hinzugefügt. Die Lösung verfärbte sich rasch gelbbraun; nach einer Stunde wurde sie bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Durch Kühlen einer gesättigten Lösung in Hexan auf 4 °C wurden 0.24 g (0.25 mmol, 74.1 %) feiner schwarzer Nadeln des Produktes erhalten.

Smp.: 213-215 °C (*Zersetzung*)

#### Spektroskopische Daten:

*IR (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3047 (w), 2958 (s), 2823 (m), 2871 (m), 1428 (s), 1304 (w), 1262 (w), 1203 (w), 1187 (w), 1117 (s), 1005 (m), 905 (vs b), 740 (w), 712 (s), 697 (s), 622 (w), 602 (w), 510 (s), 458 (w).

*ESR*: (Feststoff):  $g = 1.88328$ ,  $a = 0.405$  GHz

#### Elementaranalyse:

C<sub>63</sub>H<sub>70</sub>O<sub>5</sub>SiV (M = 986.25 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 76.72, H 7.15%

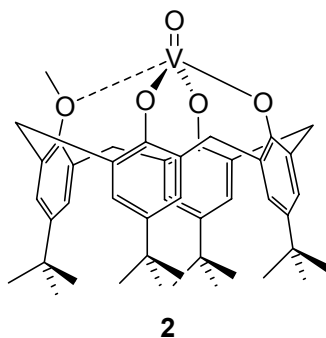
Gef.: C 76.20, H 7.93%

#### Reaktion von **3** mit Sauerstoff im NMR-Rohr

8 mg (0.008 mmol) **3** wurden in 0.6 mL C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöst, in ein Young-Hahn-NMR-Rohr gefüllt und die überstehende Gasphase mit Sauerstoff (ca. 4.5 mL, 50 eq., 0.2 mmol) gespült. Es wurde im Anschluss und danach alle 24 Stunden ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen.

## 5.5 Vanadium(V)-verbindungen von *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren

### 5.5.1 (Methyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)oxovanadium(V)



Zu einer schwarzbraunen Lösung von  $[\text{MeCA[4]VCl}]$  (**1**) (0.15 g, 0.20 mmol) in Acetonitril (5 mL) wurde unter kräftigem Rühren ein 1000facher Überschuss von trockenem Sauerstoff durch ein Septum zugefügt. Während 18 Stunden des Rührens färbte sich die Lösung rotbraun, und es fiel wenig brauner Feststoff aus. Nach dem Einengen zur Trockne wurde der Rückstand mit Hexan (5 mL) extrahiert, anschließendes Trocknen im Feinvakuum ergab ein braunes Pulver, das aus **2** verunreinigt mit  $\text{CA[4]H}_4$  besteht (0.13 g, 0.12 mmol **2**, 60 %).

Smp.: 122 °C

#### Spektroskopische Daten:

*IR* (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3051 (w), 2962 (s), 2904 (s), 2871 (m), 1669 (m), 1653 (m), 1587 (w), 1483 (s), 1460 (s), 1394 (w), 1363 (m), 1298 (w), 1245 (w), 1203 (s), 1110 (m), 1006 (s), 921 (m), 860 (s), 799 (m), 730 (w), 695 (w), 680 (w), 589 (w), 557 (w), 462 (m), 423 (m).

$^1\text{H-NMR}^{\text{§§§§}}$ : (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ) 7.19 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 4.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.15 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 4.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.86 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6.85 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.73 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.27 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.17 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.12 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.78 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.72 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$\text{§§§§}$  Die Spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur beschriebenen überein.<sup>[137]</sup>

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 126.4 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 125.5( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 125.3( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 124.7 ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30.6 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{51}\text{V}$ -NMR: (105 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): -352 (s, br).

ESI-MS

(neg., THF)  $m/z = 711$  (100%,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^-$ ).

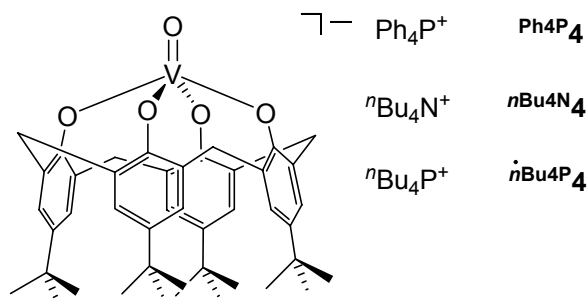
Elementaranalyse:

$\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{O}_5\text{V} \frac{1}{2} \text{C}_{46}\text{H}_{60}\text{O}_4$  ( $M = 1064.57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )\*\*\*\*

Ber.: C 76.66, H 8.04%

Gef.: C 76.34, H 8.41%

### 5.5.2 [(*p*-*tert*-Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)]-Salze



#### Tetra-*n*-butylammonium[(*p*-*tert*-Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)], $^n\text{Bu}_4\text{N}_4$

##### Methode I

0.6 mL (4.2 mmol) Triethylamin wurden zu einer Suspension von 650 mg (1.00 mmol) *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren in Dichlormethan (10 mL) gegeben. Zu dieser Lösung wurden tropfenweise 340 mg (1.00 mmol)  $^n\text{Bu}_4\text{NVO}_3$  in Dichlormethan (5 mL) gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Unter diesen Bedingungen wuchsen innerhalb von zwei Wochen gelbgrüne Nadeln, welche durch Filtration isoliert werden konnten (Ausbeute: 850 mg, 0.89 mmol, 89%). Durch Waschen mit Diethylether konnte eine analysenreine Probe erhalten werden.

\*\*\*\* Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lagen **2** und *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren im Verhältnis 2:1 vor.

**Spektroskopische Daten:**

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3047 (w), 2961 (s), 2872 (m), 1458 (s, br), 1420 (w), 1391 (w), 1380 (m), 1360 (m), 1308 (m), 1283 (m), 1252 (m), 1204 (s), 1109 (w), 1030 (w), 978 (s), 920 (w), 883 (w), 870 (w), 829 (m), 798 (s), 758 (w), 727 (w), 696 (w), 677 (w), 544 (m), 498 (w), 432 (m), 422 (m).

*$^1\text{H}$ -NMR:* (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 6.96 (s, 8H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 4.47 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.39 (m, 8H,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_4$ ), 2.99 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 8H,  $\text{N}-(\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2})_4$ ), 1.42 (m, 8H,  $\text{N}-(\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2})_4$ ), 1.18 (s, 36H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.97 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6$  Hz, 12H,  $\text{N}-((\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}_3})_4$ ).

*$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:* (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 156.2 ( $q\text{-C}_{Ar}$ ), 140.1 ( $q\text{-C}_{Ar}$ ), 127.5 ( $q\text{-C}_{Ar}$ ), 121.4 ( $\text{C}_{Ar}\text{-H}$ ), 56.3 ( $\text{N}-(\underline{\text{CH}_2})_4$ ), 32.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.4 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 29.2 ( $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$ ), 21.7 ( $\text{N}-(\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2})_4$ ), 17.27 ( $\text{N}-(\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2})_4$ ), 11.3 ( $\text{N}-((\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}_3})_4$ ).

*$^{51}\text{V}$ -NMR:* (105 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): -268 (s).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_5\text{NV}$  ( $M = 953.61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 75.52, H 9.29, N 1.47%

Gef.: C 75.68, H 9.94, N 1.74%

*Methode II*

510 mg (0.750 mmol) *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren wurden in 15 mL THF gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und mit  $^n\text{BuLi}$  (2.5 M, 1.5 mmol) versetzt. Nach 30 min wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden zu der farblosen Lösung 340 mg (0.750 mmol)  $^n\text{Bu}_4\text{NVOC}_4$  hinzugesetzt und 18 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die resultierend braune Lösung wurde zur Trockne eingengt. Nach Extraktion mit 10 mL Toluol, Abfiltrieren von unlöslichen Bestandteilen und Trocknen wurden 380 mg (0.400 mmol, 53.0%) eines dunkelbraunen Feststoffes erhalten.

**Spektroskopische Daten:**

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 6.96 (s, 8H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 4.47 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.39 (m, 8H,  $\text{N}-(\text{CH}_2)_4$ ), 2.99 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m, 8H,  $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4$ ), 1.42 (m, 8H,  $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4$ ), 1.18 (s, 36H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.97 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6$  Hz, 12H,  $\text{N}-((\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3)_4$ ).

**Elementaranalyse:**

$\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{O}_5\text{NV} \cdot 0.25 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $M = 974.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 74.18, H 9.14, N 1.44%

Gef.: C 74.39, H 9.36, N 1.54%

**Tetraphenylphosphonium[(*p*-tert-Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)],  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{4}$** 

3.66 g (5.64 mmol) *p*-tert-Butylcalix[4]aren, 0.160 g (22.5 mmol) Lithiumgranalien und 2.89 g (22.5 mmol) Naphthalin wurden in THF (60 mL) bei Raumtemperatur 18 Stunden gerührt. Die blassgelbe Lösung wurde zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit 30 mL Hexan gewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 3.70 g (97%) eines weißen Feststoffes. Dieses wurde in 80 mL Toluol gelöst und mit Hilfe einer Kanüle zu 2.67 g (5.47 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}^+[\text{VO}_2\text{Cl}_2]^-$  gegeben. Nach 20stündigem Erhitzen zum Sieden wurde die braune Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Trockne eingedunstet. Nach Waschen mit 80 mL Methanol wurde der resultierende Feststoff erneut getrocknet und in 30 mL Dichlormethan gelöst. Durch Zugabe von Hexan (120 mL) wurde ein grüner Feststoff ausgefällt. Nach Filtration und Trocknung des Feststoffes konnten 4.98 g (19.1 mmol, 85%)  $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{4}$  in Form eines grünen glänzenden Feststoffs erhalten werden.

Smp.: 368 °C

**Spektroskopische Daten:**

$IR$  (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3046 (w), 2952 (s), 2918 (m), 2865 (m), 1587 (w), 1457 (s), 1441 (m), 1392 (w), 1361 (m), 1310 (m), 1286 (m), 1260 (s), 1207 (s), 1110 (s), 993 (s), 869 (w), 830 (m), 799 (s), 755 (w), 724 (s), 688 (m), 546 (m), 526 (s), 501 (w), 426 (s).

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.89 (m, 4H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.76 (m,

8H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.66 (m 8H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 6.95 (s, 8H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 4.38 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (s, 36H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 158.9 ( $q\text{-C}_{Ar}$ ), 143.0 ( $q\text{-C}_{Ar}$ ), 136.1 (d,  $J = 3$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 134.9 (d,  $J = 10$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 131.0 (d,  $J = 13$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 130.5 ( $q\text{-C}_{Ar}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{Ar}\text{-H}$ ), 118.0 (d,  $J = 89$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2$ ), 34.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.8 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

$^{51}\text{V}$ -NMR: (105 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): -297 (s).

$^{31}\text{P}$ -NMR: (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 23.76 (s).

### Elementaranalyse:

$\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{PV CH}_2\text{Cl}_2$  ( $M = 1135.55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 72.94, H 6.56, Cl 6.24%

Gef.: C 72.52, H 6.79, Cl 6.55%

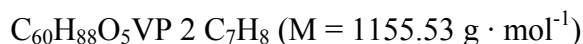
### Tetra-*n*-butylphosphonium[*(p*-*tert*-Butylcalix[4]aren)oxovanadat(V)], $^n\text{Bu}_4\text{P}^+\text{4}$

Nach der gleichen Durchführung wie für  $^{\text{Ph}_4\text{P}}\text{4}$  konnte unter Verwendung von  $^n\text{Bu}_4\text{P}^+[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  die Verbindung  $^n\text{Bu}_4\text{P}^+\text{4}$  erhalten werden.

### Spektroskopische Daten:

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3045 (w), 2954 (m), 2907 (m), 2868 (m), 1603 (w), 1460 (s, br), 1421 (m), 1389 (s), 1306 (s), 1283 (s), 1250 (s), 1202 (s), 1101 (w), 981 (s), 918 (m), 870 (m), 831 (s), 793 (s), 778 (m), 759 (w), 728 (m), 700 (m), 674 (m), 589 (w), 544 (s), 498 (m), 462 (w), 422 (s), 394 (m).

$^1\text{H}$ -NMR: (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 7.89 (m, 4H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.76 (m, 8H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.66 (m 8H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 6.95 (s, 8H,  $\text{H}_{Ar}$ ), 4.38 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.91 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (s, 36H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

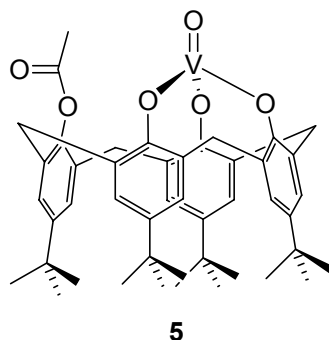
**Elementaranalyse:**

Ber.: C 76.92, H 9.07%

Gef.: C 76.96, H 9.58%

**Reaktivitätsversuche**

Es wurden 10 mg  $\text{Ph}_4\text{P}^{\text{4}}$  in 5 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und jeweils mit äquimolaren Mengen des zu oxidierenden Substrates (Ethanol, Methanol, Wasser,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PMe}_3$ , TME,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Cyclododecen, Cyclohexen) versetzt. Die gelbbraune Lösung wurde für 30 min zum Sieden erhitzt, anschließend wurde zur Trockne eingeeengt, in 5 mL Dichlormethan aufgenommen, durch Zugabe von Hexan ein grüner Feststoff ausgefällt. Nach Abtrennen der überstehenden Lösung und anschließender Trocknung wurde der Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde bei jedem Versuch das Edukt  $\text{Ph}_4\text{P}^{\text{4}}$  isoliert. Die abgetrennte Lösung wurde zur Trockne eingeeengt und ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht; es konnten in jedem Fall nur Eduktsignale detektiert werden.

**5.5.3 (Acetyl-*p*-tert-butylcalix[4]aren)oxovanadium(V)**

0.5 mL einer 0.96 M  $\text{CH}_3\text{COCl}$ -Lösung in Dichlormethan (0.48 mmol) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 250 mg (0.240 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{CA}[4]\text{V}=\text{O}]$  ( $\text{Ph}_4\text{P}^{\text{4}}$ ) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Innerhalb von 10 min änderte sich die Farbe der Lösung von gelbgrün zu rotbraun. Nach 15 Minuten wurde die Lösung im Vakuum getrocknet und der Rückstand mit Hexan (5 mL) aufgenommen. Die erhaltene rote Lösung wurde von einem blassen violett gefärbten Feststoff abfiltriert, bei dem es sich überwiegend um  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  handelte. Die rote Lösung wurde zur Trockne eingeeengt. Es wurden 160 mg (0.21 mmol, 89 %) eines roten Feststoffes erhalten.



Smp.: 128 °C (Zersetzung)

### Spektroskopische Daten:

*IR (KBr)*:  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3524 (m), 3048 (w), 2960 (s), 2905 (m), 2868 (w), 1751 (s), 1481 (s), 1461 (m), 1393 (w), 1364 (s), 1280 (m, br), 1206 (s, br), 1119 (m), 1012 (m), 996 (m), 943 (w), 922 (w), 871 (m), 818 (w), 799 (w), 694(vw), 596 (vw).

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K, ppm): 7.25 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 7.16 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.94 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>), 6.90 (s, 2H, H<sub>Ar</sub>), 4.59 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.19 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C(O)-), 1.42 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.82 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K, δ/ppm): 167.9 (C<sub>Ar</sub>), 161.3 (C<sub>Ar</sub>), 154.0 (C<sub>Ar</sub>), 147.8 (C<sub>Ar</sub>), 147.1 (C<sub>Ar</sub>), 144.9 (C<sub>Ar</sub>), 142.0 (C<sub>Ar</sub>), 130.7 (C<sub>Ar</sub>), 129.8 (C<sub>Ar</sub>), 125.9 (C<sub>Ar</sub>), 125.1 (C<sub>Ar</sub>), 124.7 (C<sub>Ar</sub>-H), 124.4 (C<sub>Ar</sub>-H), 124.3 (C<sub>Ar</sub>-H), 124.2 (C<sub>Ar</sub>-H), 33.0 (-C(O)CH<sub>3</sub>), 32.6 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.5 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.5 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.3 (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>51</sup>V-NMR: (105 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K, δ/ppm): -460 (s, br).

### ESI-MS

(pos., CH<sub>3</sub>CN) m/z = 771 (100%, [M-H<sup>+</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sup>+</sup>), 755 (15%, [M] + H<sup>+</sup>).

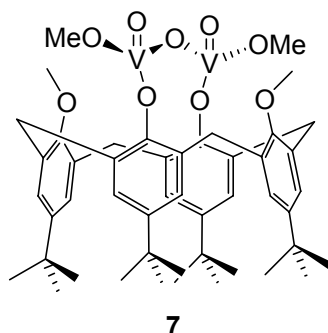
### Elementaranalyse:

C<sub>46</sub>H<sub>55</sub>O<sub>6</sub>V 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (M = 884.13 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 74.71, H 8.66%

Gef.: C 74.01, H 9.49%

#### 5.5.4 *cis/trans*-(Dimethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren)dimethoxy- $\mu_2$ -oxodioxo-divanadium(V)



Eine gelb gefärbte Lösung von 0.50 g (3.1 mmol)  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$  und 1.06 g (1.60 mmol) 1,3-Dimethyl-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren in 40 mL THF wurde 18 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sie sich dunkelrot färbte. Anschließend wurde bis zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit Acetonitril (2 x 20 ml) extrahiert und von der überstehenden Lösung abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der erhaltene rote Feststoff in 10 mL Dichlormethan aufgenommen, und 30 mL Hexan hinzugefügt. Die Lösung wurde soweit aufkonzentriert, bis ein rotgefärbter kristalliner Feststoff ausfiel. Nach sechsstündigem Kühlen auf 5 °C wurde der Feststoff von der überstehenden Lösung abgetrennt. Das erhaltene Rohprodukt (1.1 g, 1.28 mmol, 80 %) kann durch Umkristallisieren mit Dichlormethan und Hexan sowie anschließendes Waschen mit kleinen Mengen Hexan gereinigt werden.

#### Spektroskopische Daten:

*IR* (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3047 (w), 2961 (s), 2920 (m), 2866 (w), 2820 (w), 1481 (s, br), 1362 (m), 1313 (w), 1300 (w), 1250 (m), 1207 (s), 1123 (m), 1059 (s), 1017 (m), 995 (m), 941 (w), 918 (w), 860 (m), 813 (vs), 798 (vs), 775 (w), 696 (w), 648 (w), 635 (m), 625 (w), 588 (w).

$^1\text{H-NMR}$ : *cis* (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.11 (s, 6H,  $\text{VOCH}_3$ ), 4.36 (d, 2H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (s, 3H,  $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$ ), 4.05 (d, 2H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.84 (s, 3H,  $\text{C}_{Ar}\text{OCH}_3$ ), 3.36 (d, 2H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.14 (d, 2H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (s, 18H,  $\text{CCH}_3$ ), 0.84 (s, 9H,  $\text{CCH}_3$ ), 0.81 (s, 9H,  $\text{CCH}_3$ ).

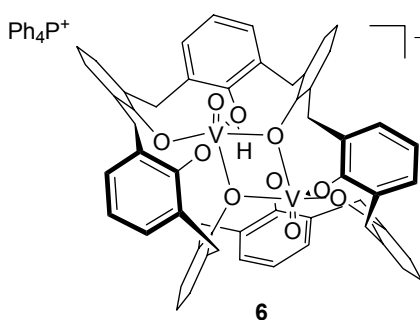
$^1\text{H-NMR}$ : *trans* (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.16 (s, 6H,  $\text{VOCH}_3$ ), 5.10 (d, 2H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.32 (d, 2H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.94

	(s, 6H, C <sub>Ar</sub> OCH <sub>3</sub> ), 3.36 (d, 2H, <sup>2</sup> J <sub>H,H</sub> = 12.5 Hz, CH <sub>2</sub> ), 3.15 (d, 2H, <sup>2</sup> J <sub>H,H</sub> = 12.5 Hz, CH <sub>2</sub> ), 1.35 (s, 18H, CCH <sub>3</sub> ), 0.82 (s, 18H, CCH <sub>3</sub> ).
<sup>1</sup> H-NMR: <i>cis</i>	(400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 293 K, δ/ppm): 7.28 (d, 2H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, H <sub>Ar</sub> ), 7.24 (d, 2H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, H <sub>Ar</sub> ), 6.84 (s(br), 4H, H <sub>Ar</sub> ).
<sup>1</sup> H-NMR: <i>trans</i>	(400 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , 293 K, δ/ppm): 7.30 (d, 2H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, H <sub>Ar</sub> ), 7.22 (d, 2H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, H <sub>Ar</sub> ), 6.87 (d, 2H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.0 Hz, H <sub>Ar</sub> ), 6.81 (d, 2H, <sup>4</sup> J <sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, H <sub>Ar</sub> ).
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR:	(100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 293 K, δ/ppm): 168.5, 168.3, 152.7, 146.3, 145.8, 133.2, 133.0, 132.6, 132.4, 128.1 (C <sub>Ar</sub> -H), 126.4(C <sub>Ar</sub> -H), 126.2(C <sub>Ar</sub> -H), 126.1(C <sub>Ar</sub> -H), 125.9(C <sub>Ar</sub> -H), 125.5 (C <sub>Ar</sub> -H), 123.7 (C <sub>Ar</sub> -H), 75.2 (-VOCH <sub>3</sub> ), 63.4 (OCH <sub>3</sub> ), 63.0 (OCH <sub>3</sub> ), 53.0 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 34.5 (CH <sub>2</sub> ), 33.9 (CH <sub>2</sub> ), 31.9(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 31.2 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ).
<sup>51</sup> V-NMR:	(105 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 293 K, δ/ppm): -542 (s).
ESI-MS	m/z = 885 (10 %, [M-H] <sup>-</sup> ), 871 (100%, [M-CH <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> ), 857 (75%, [M - 2
(neg., CH <sub>3</sub> CN)	CH <sub>3</sub> + H] <sup>-</sup> ), 428.5 (25%, [M - 2 CH <sub>3</sub> + H] <sup>2-</sup> ).

**Elementaranalyse:**C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>O<sub>9</sub>V<sub>2</sub> (M = 886.90 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 65.00, H 7.27%

Gef.: C 65.73, H 7.32%

**5.6 Vanadium(V)-verbindungen von *p*-tert-Butylcalix[8]aren****5.6.1 Tetraphenylphosphonium[(*p*-tert-Butylcalix[8]aren-hepta-hydroxylato)dioxovanadat(V)]**

Auf die Darstellung der tert-Butylgruppen wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

2.00 g (1.50 mmol) *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren und 0.43 mL (3.1 mmol) Triethylamin wurden zu einer Lösung von 1.52 g (3.10 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  in 80 mL Toluol gegeben. Nach fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die schwarze Lösung von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und zur Trockne eingeeengt. Der erhaltene schwarze Feststoff kann durch Kühlen einer gesättigten Acetonitril-Lösung auf 0 °C umkristallisiert werden (2.25 g, 83 %).

Smp.: > 300 °C

### Spektroskopische Daten:

*IR* (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3360 (m, br), 3170 (w), 3053 (m), 2952 (s), 2903 (m), 2866 (m), 2605 (m), 2499 (m), 1585 (m), 1480 (s), 1459 (s), 1437 (s), 1392 (m), 1361 (m), 1292 (m), 1248 (m), 1206 (s), 1108 (s), 1037 (m), 998 (s), 969 (m), 956 (m), 944 (m), 915 (w), 871 (m), 831 (m), 808 (m), 791 (m), 754 (m), 724 (s), 690 (s), 668 (w), 562 (m), 554 (m), 527 (s), 429 (m).

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): 11.91 (s, br, 1H, OH), 7.91 (m, 4H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.73 (m, 8H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.67 (m, 8H,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.45 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.42 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1H, Ar-H), 7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.19 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (m, 2H, Ar-H), 6.99 (m, 2H, Ar-H), 6.96 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1H, Ar-H), 6.93 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1H, Ar-H), 5.83 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.47 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.38 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.57 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.55 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.50 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.36 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.45 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.44 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.34 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.28 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.25 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.22 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.20 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.28 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.24 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.23 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.18 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.13 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.06 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

$^{51}\text{V}$ -NMR: (105 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 293 K,  $\delta/\text{ppm}$ ): -223 (s, br), -423 (s).

#### Elementaranalyse:

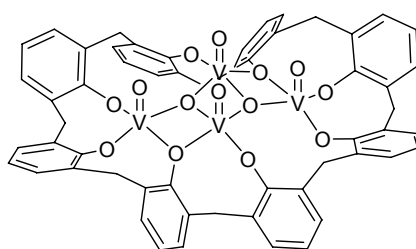
$\text{C}_{112}\text{H}_{125}\text{O}_{10}\text{PV}_2 \cdot 5 \text{CH}_3\text{CN}$  ( $M = 1969.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 74.41, H 7.16, N 3.55%

Gef.: C 74.07, H 7.04, N 3.37%

### 5.6.2 (*p*-tert-Butylcalix[8]aren)bis( $\mu_3$ -oxo)tetraoxotetranavanadium(V)

#### (*p*-tert-Butylcalix[8]aren)bis( $\mu_3$ -oxo)tetraoxotetranavanadium (8a)



8a

*Auf die Darstellung der tert-Butylgruppen wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet.*

830 mg (0.641 mmol, 1.00 eq.) *p*-tert-Butylcalix[8]aren wurden mit 1.45 g (5.13 mmol, 8 eq.)  $\text{VOCl}_2(\text{THF})_2$  versetzt und in 50 mL THF zum Sieden erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunktes wurden 0.720 mL (5.13 mmol, 8 eq.)  $\text{Et}_3\text{N}$  hinzugegeben. Nach 20 Stunden des Siedens unter Rückfluss wurde die resultierende dunkle, schwarzbraune Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, vom farblosen Feststoff (663 mg, 4.82 mmol, 94.0%), der laut IR-Spektroskopie  $\text{Et}_3\text{NHCl}$ , aber kein Calixaren enthält, abgetrennt. Die dunkle Lösung wurde zur Trockne eingedunstet und mit Diethylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die dabei erhaltene grüne Lösung wurde erneut eingedunstet und der Rückstand dann mit Toluol (2 x 20 mL) extrahiert. Es wurde eine schwarze Lösung erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der zurückbleibende Feststoff in 20 mL Dichlormethan aufgenommen, filtriert und die resultierende Lösung bei Raumtemperatur mit 60 mL Hexan überschichtet. Nach mehrfachem Abtrennen von ausgefallenem farblosen Feststoff kristallisierten 30 mg eines schwarzen, nadelförmigen Feststoffs.

**Spektroskopische Daten:**

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3053 (w), 2956 (s), 2906 (m), 2868 (m), 1594 (s), 1479 (m), 1458 (s), 1419 (w), 1394 (w), 1362 (m), 1287 (m), 1227 (w), 1200 (s), 1115 (m), 1022 (s), 917 (m), 873 (m), 833 (s), 795 (s), 761 (w), 735 (w), 705 (w), 653 (s), 644 (s), 614 (s), 575 (s), 558 (s), 532 (m), 496 (w), 479 (w), 441 (w).

*ESI-MS*  $m/z$  = 1588 (100%, [C<sub>88</sub>H<sub>104</sub>O<sub>14</sub>V<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), 1524 (10%, [C<sub>88</sub>H<sub>107</sub>O<sub>13</sub>V<sub>3</sub>]<sup>-</sup>),  
(*neg.*, CH<sub>3</sub>CN) 794 (30%, [C<sub>88</sub>H<sub>104</sub>O<sub>14</sub>V<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>).

**Elementaranalyse:**

C<sub>88</sub>H<sub>104</sub>O<sub>14</sub>V<sub>4</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 1674.46 g · mol<sup>-1</sup>)

Ber.: C 63.84, H 6.38, Cl 4.23.

Gef.: C 62.96, H 6.69, Cl 4.00.

***(p-tert-Butylcalix[8]aren-hexahydroxylato)bis(μ<sub>3</sub>-oxo)trioxotrivanadium (8b) und (p-tert-Butylcalix[8]aren)bis(μ<sub>3</sub>-oxo)tetraoxotetranavanadium (8c)***

1.00 g (0.771 mmol) *p-tert*-Butylcalix[8]aren, 869 mg (3.08 mmol, 4 eq.) VOCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> und 0.870 mL (6.16 mmol, 8 eq.) Et<sub>3</sub>N wurden in 50 mL THF gelöst, welches dann zum Sieden erhitzt wurde. Nach 18 Stunden wurde die erhaltene Suspension auf Raumtemperatur gekühlt und filtriert; zurück blieb ein fast farbloser Feststoff<sup>††††</sup>. Das dunkelgrüne Filtrat wurde zur Trockne eingengt und mit Diethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Der Ether wurde im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Acetonitril (2 x 10 mL) extrahiert. Nachdem die erhaltene Lösung zur Trockne eingengt worden war, wurde der Rückstand in 8 mL Chlorbenzol aufgenommen und für zwei Tage bei 0 °C gelagert. Es konnte eine braune Lösung von 45 mg eines hellgrünen Feststoffs (**8b**) abgetrennt werden. Aus der braunen Lösung wurden nach Einengen bis zur Trockne 155 mg eines dunkelbraunen Feststoffs (**8b** + **8c**) erhalten. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer gesättigten Acetonitrillösung des dunkelbraunen Feststoffs konnte aus diesem Gemisch **8b** auskristallisiert und abgetrennt werden, die zurückbleibende Lösung enthielt überwiegend **8c**, welches in Form dünner, brauner Nadeln kristallisiert werden konnte.

<sup>††††</sup> Laut IR enthielt dieser Feststoff Calixaren und Et<sub>3</sub>NHCl.

**Spektroskopische Daten zu 8b:**

*ESI-MS*  $m/z = 745$  (20%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{105}\text{O}_{11}\text{V}_3]^{2-}$ ),  $762$  (100%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{107}\text{O}_{13}\text{V}_3]^{2-}$ ),  
 (*neg.*,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $1524$  (50%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{107}\text{O}_{13}\text{V}_3]^-$ ).

**Elementaranalyse zu 8b:**

$\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{O}_{14}\text{V}_4 \cdot 2\text{Et}_3\text{N} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( $M = 2017.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 66.69, H 7.02, N 1.39, Cl 3.52%

Gef.: C 67.00, H 7.58, N 1.40, Cl 4.32%

**Spektroskopische Daten des Gemisches aus 8b und 8c:**

*ESI-MS*  $m/z = 1588$  (10%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{O}_{14}\text{V}_4]^-$ ),  $1524$  (40%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{107}\text{O}_{13}\text{V}_3]^-$ ),  
 (*neg.*,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $794$  (100%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{O}_{14}\text{V}_4]^{2-}$ ),  $762$  (40%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{107}\text{O}_{13}\text{V}_3]^{2-}$ ),  $753.5$   
 (30%,  $[\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{O}_{12}\text{V}_3]^{2-}$ ).

**Elementaranalyse zu 8c:**

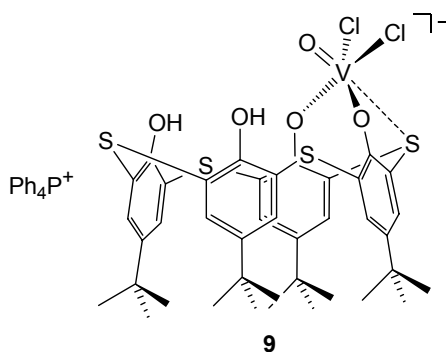
$\text{C}_{88}\text{H}_{107}\text{O}_{13}\text{V}_3 \cdot 2\text{Et}_3\text{N} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( $M = 1953.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 68.87, H 7.59, N 1.43, Cl 3.63%

Gef.: C 68.28, H 7.83, N 1.48, Cl 3.18%

## 5.7 Vanadium(V)-verbindungen des *p*-tert-Butylthiacalix[4]aren

### 5.7.1 Tetraphenylphosphonium[dichloro(*p*-tert-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)oxovanadate(V)]



250 mg (0.350 mmol) Thiacalixaren wurden in 40 mL THF gelöst und mit 0.17 g  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  (0.35 mmol), gelöst in 20 mL THF, versetzt. Die hellgrüne Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelviolet färbte. Nach 4 Stunden

wurde die schwarzviolette Lösung zur Trockne eingeeengt und der dunkle Rückstand mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Durch Zugabe von 40 mL Hexan wurde ein Feststoff ausgefällt, der durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt und erneut in 10 mL Dichlormethan aufgenommen wurde. Die Lösung wurde mit 40 mL Hexan überschichtet und bei 5 °C aufbewahrt. Innerhalb eines Tages wurden 175 mg (0.30 mmol, 85%) des dunklen, violett gefärbten Produktes nach Trocknen im Vakuum erhalten.

### Spektroskopische Daten:

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3370 (m), 3057 (w), 2962 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1475 (m), 1454 (m), 1440 (s), 1394 (w), 1364 (w), 1340 (vw), 1291 (m), 1275 (s), 1261 (s), 1245 (m), 1186 (w), 1107 (s), 995 (m), 981 (s), 968 (m), 958 (m), 890 (m), 838 (m), 749 (s), 723 (s), 689 (s), 621 (m), 550 (m), 527 (s), 469 (m), 447 (m), 432 (m).

*<sup>1</sup>H-NMR:* (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, ppm): 9.51 (2H, s, Ar-OH), 7.92 (4 H, m, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.78 (8H, m, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.65 (8H, m, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.61 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 7.58 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 7.53 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 7.46 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 1.18 (36 H, 2 s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

*<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:* (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, ppm): 169.2 (s, Ar-S), 168.9 (s, Ar-S), 156.7 (s, Ar-S), 147.1 (s, Ar-tBu), 143.2 (s, Ar-tBu), 136.6 (s, Ar-H), 135.9(s, br, Ar-H), 135.8 (d, J<sub>C,P</sub> = 2.9 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 134.5 (d, J<sub>C,P</sub> = 10.3 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 133.5, 130.7 (d, J<sub>C,P</sub> = 12.9 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 133.1(s, Ar-H), 124.8 (s, Ar-O), 121.1 (s, Ar-OH), 117.5 (d, J<sub>C,P</sub> = 89.6 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 34.2 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.04 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.9 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

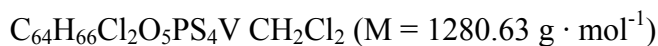
*<sup>51</sup>V-NMR:* (105 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 293 K, ppm): -366 (s, br).

### ESI-MS

(*neg.*, CH<sub>3</sub>CN) m/z = 855 (100%, [M]<sup>-</sup>).



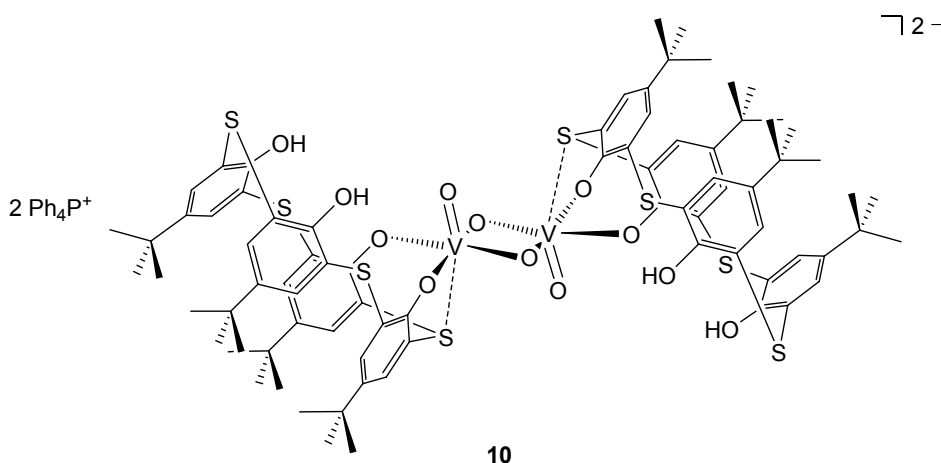
Elementaranalyse:



Ber.: C 60.93, H 5.35, S 10.01%

Gef.: C 60.50, H 5.38, S 9.18%

### 5.7.2 Bis(tetraphenylphosphonium)[bis{(p-tert-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)( $\mu_2$ -oxo)oxovanadat(V)}]



405 mg (0.560 mmol) Thiacalixaren wurden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 0.160 mL (1.12 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wurden zu dieser Lösung mittels Kanüle 277 mg (0.560 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}[\text{VO}_2\text{Cl}_2]$  in 10 mL Acetonitril gegeben. Die Lösung färbte sich sofort rot und es fiel ein roter Feststoff aus. Nach 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur konnten 506 mg (75%) des rot gefärbten Feststoffs durch Filtration in reiner Form isoliert werden. Während des Kühlens der Mutterlösung auf  $-30^\circ\text{C}$  fiel erneut ein roter Feststoff aus, nach Waschen mit 5 mL Acetonitril wurden 35 mg (5%) weiteren Produktes erhalten. Es wurden insgesamt 541 mg (0.45 mmol, 80%) des kristallinen rotfarbenen Feststoffs erhalten.

#### Spektroskopische Daten:

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3351 (w), 3056 (w), 2959 (s), 2903 (m), 2866 (m), 1587 (w), 1478 (s), 1458 (s), 1436 (s), 1392 (m), 1361 (m), 1305 (w), 1284 (w), 1257 (s), 1187 (w), 1109(s), 997 (w), 962 (m), 885 (m), 838 (m), 752 (m), 723 (s), 686 (m), 657 (w), 618 (w), 525 (s), 425 (m).

*$^1\text{H-NMR}$ :* (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ , 293 K, ppm): 10.90 (2H, s, OH), 7.96 (4H,

m, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.82 (8H, m, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.74 (8H, m, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.67 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 7.60 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 7.53 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 7.49 (2H, d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, Ar-H), 1.19 (18H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (18H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 293 K, ppm): 166.8 (s, Ar-S), 158.7 (s, Ar-S), 142.3 (s, Ar-*t*Bu), 140.8 (s, Ar-*t*Bu), 136.4 (s, Ar-H), 135.6 (d, J<sub>C,P</sub> = 3.0 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 135.4 (s, Ar-H), 135.2 (s, Ar-H), 135.0 (s, Ar-S), 134.8 (d, J<sub>C,P</sub> = 10.5 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 134.13 (s, Ar-H), 130.6 (d, J<sub>C,P</sub> = 12.7 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 130.5 (s, Ar-S), 124.1 (s, Ar-O), 123.5 (s, Ar-OH), 118.3 (s, CH<sub>3</sub>CN), 116.5 (d, J<sub>C,P</sub> = 84.5 Hz, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 34.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.0 (s, CH<sub>3</sub>CN), 31.6 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>51</sup>V-NMR: (105 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 293 K, ppm): -466 (s, br).

ESI-MS m/z = 783 (25%, [1/2 M – O]<sup>–</sup>), 801 (100%, [1/2 M]<sup>–</sup>), 1640 (30%, (neg., CH<sub>3</sub>CN) [M + K<sup>+</sup>]<sup>+</sup>).

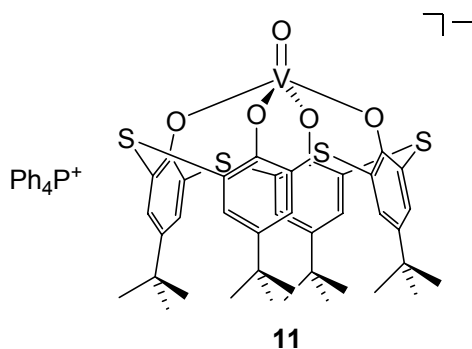
#### Elementaranalyse:

C<sub>128</sub>H<sub>132</sub>O<sub>12</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>V<sub>2</sub> 3CH<sub>3</sub>CN (M = 2404.73 g · mol<sup>–1</sup>)

Ber.: C 66.89, H 5.91, N 1.75, S 10.65%

Gef.: C 66.67, H 6.22, N 1.72, S 10.95%

### 5.7.3 Tetraphenylphosphonium[(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren)-oxovanadat(V)]



300 mg (0.25 mmol) Ph<sub>4</sub>P[(H<sub>2</sub>TC)VOC<sub>2</sub>] (**9**) wurden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 2 g Molekularsieb (3Å) versetzt. Die violette Lösung wurde zwei Stunden bei 80 °C gerührt, dabei färbte sich die Lösung braun. Nach Filtration und Einengen bis zur Trockne wurde der Rückstand in 5 mL Dichlormethan aufgenommen und die Lösung

mit 15 mL Hexan überschichtet. Nach zwei Tagen war das Produkt in Form schwarzbrauner Plättchen kristallisiert (200 mg, 0.18 mmol, 71 %).

### Spektroskopische Daten:

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3058 (w), 2962 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1587 (w), 1478 (m), 1465 (m), 1437 (s), 1421 (s), 1393 (m), 1361 (w), 1269 (s), 1260 (s), 1190 (w), 1108 (s), 997 (m), 906 (w), 886 (m), 836 (m), 766 (m), 753 (m), 723 (s), 689 (s), 559 (w), 527 (vs), 434 (w).

*$^1\text{H}$ -NMR:* (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, ppm): 7.96 (4H, m,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.82 (8H, m,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.74 (8H, m,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 7.53 (8H, s, Ar-H), 1.22 (36H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

*$^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR:* (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, ppm): 167.6 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ ), 143.5 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-}^t\text{Bu}}$ ), 135.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 3.0$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 134.6 (d,  $J_{\text{C,P}} = 10.5$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 132.3 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-H}}$ ), 130.5 (d,  $J_{\text{C,P}} = 12.9$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 123.0 (s,  $\text{C}_{\text{Ar-S}}$ ), 117.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 89.6$  Hz,  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ), 33.9 (s,  $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 (s,  $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ).

*$^{51}\text{V}$ -NMR:* (105 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, ppm): -259 (s).

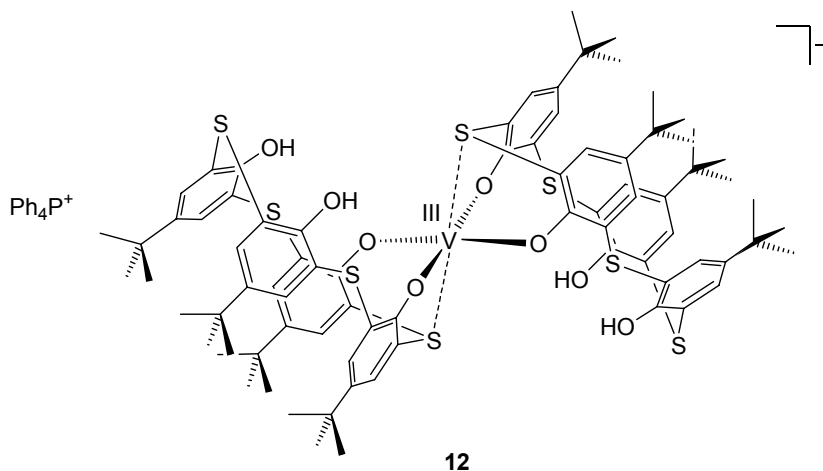
### Elementaranalyse:

$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{O}_5\text{PS}_4\text{V} \cdot 0.25 \text{ CH}_3\text{CN}$  ( $M = 1132.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 68.34, H 5.76, N 0.31, S 11.31%

Gef.: C 68.47, H 6.31, N 0.19, S 10.73%

### 5.7.4 Tetraphenylphosphonium[bis(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)-vanadium(III)]



$\text{Ph}_4\text{P}[(\text{H}_2\text{TC})\text{VOCl}_2]^{****}$  (**9**) (400 mg, 0.34 mmol) wurde mit einem Äquivalent Fluorenol (62 mg, 0.34 mmol) und 500 mg Molekularsieb ( $3\text{\AA}$ ) in 10 mL Acetonitril bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  2 Stunden gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung ocker. Nach Trocknen und Extrahieren mit 4 mL Dichlormethan wurde die Lösung mit 15 mL Hexan überschichtet. Nach zwei Wochen waren gelbe Nadeln (25 mg, 0.014 mmol, 80% bezogen auf den insgesamt vorhandenen freien Liganden in Edukt **9**) kristallisiert.

#### Spektroskopische Daten:

*IR* (*KBr*):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3382 (w), 3058 (w), 2962 (s), 2903 (s), 2868 (s), 1588 (m), 1561 (w), 1479 (m), 1436 (vs), 1393 (m), 1361 (m), 1292 (s), 1260 (s), 1203 (m), 1188 (m), 1108 (s), 1026 (m), 998 (m), 901 (w), 883 (m), 832 (s), 799 (s), 751 (s), 735 (vs), 724 (vs), 689 (s), 641 (s), 527 (vs), 492 (m), 456 (m), 435 (s).

#### Elementaranalyse:

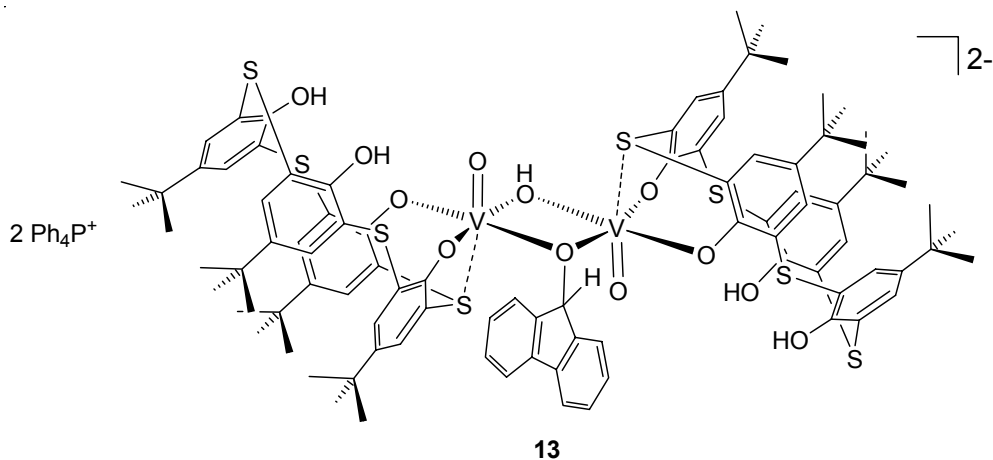
$\text{C}_{104}\text{H}_{112}\text{O}_8\text{PS}_8\text{V} \cdot 2.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  ( $M = 2040.76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Ber.: C 62.68, H 5.78, S 12.75, Cl 8.69%

Gef.: C 62.74, H 5.95, S 11.83, Cl 8.23%

\*\*\*\* Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verunreinigt mit 5 mol% *p*-*tert*-Butylthiacalix[4]aren.

### 5.7.5 Bis(tetraphenylphosphonium)[bis(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren-dihydroxylato)( $\mu_2$ -fluorenato)( $\mu_2$ -hydroxo)dioxodivanadat(IV)]



(Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[{(H<sub>2</sub>TC)V(O)( $\mu_2$ -O)}<sub>2</sub>] (**10**) (500 mg, 0.22 mmol) wurde mit 2 Äquivalenten Fluorenol (80 mg, 0.44 mmol) in 15 mL Acetonitril bei 80 °C 2 Stunden gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung blass gelbgrün. Nach Einengen bis zur Trockne und Extrahieren mit 4 mL Dichlormethan wurde die erhaltene Lösung mit 12 mL Hexan überschichtet. Innerhalb einer Woche kristallisierten hellgrüne Prismen ((Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[{(H<sub>2</sub>TC)V}<sub>2</sub>( $\mu_2$ -OH)( $\mu_2$ -OC<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)]·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und helle blaugrüne Nadeln ((Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[{(H<sub>2</sub>TC)V}<sub>2</sub>( $\mu_2$ -OH)( $\mu_2$ -OC<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)]·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), (243 mg, 0.10 mmol, 45 %).

$$\mu_{\text{eff}} = 2.26 \mu_{\text{B}}^{\text{§§§§§}}$$

#### Spektroskopische Daten:

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3671(w), 3060 (w), 2961 (m), 2902 (m), 2867 (m), 1587 (w), 1480 (vs), 1443 (vs), 1393 (m), 1361 (m), 1310 (m), 1256 (s), 1192 (m), 1108 (s), 1050 (m), 982 (m), 883 (m), 839 (s), 792 (w), 752 (vs), 739 (vs), 723 (vs), 689 (s), 670 (m), 628 (w), 529 (s), 428 (m).

#### Elementaranalyse:

C<sub>141</sub>H<sub>142</sub>O<sub>12</sub>P<sub>2</sub>S<sub>8</sub>V<sub>2</sub>·0.75 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 2512.68 g · mol<sup>-1</sup>)

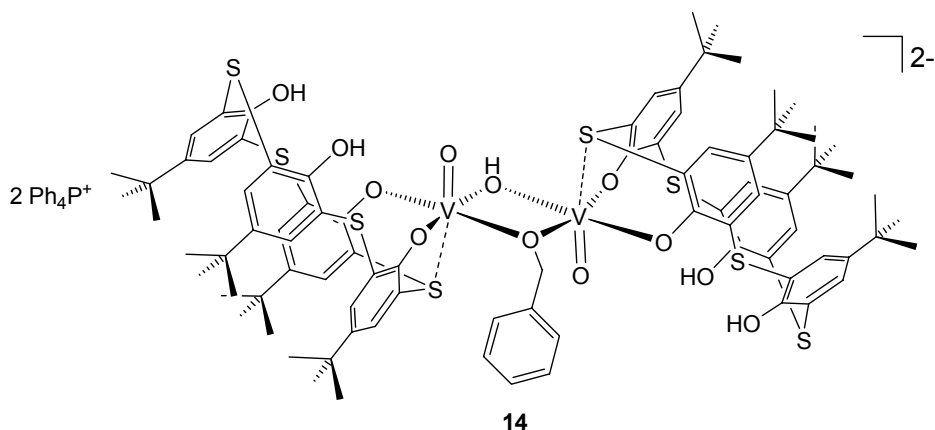
Ber.: C 67.76, H 5.76, S 10.21, Cl 2.12%

Gef.: C 67.77, H 6.15, S 9.80, Cl 1.75%

§§§§§ Die Korrektur von  $\mu_{\text{eff}}$  um den diamagnetischen Anteil der Probe erfolgte unter Verwendung von  $\chi_{\text{M}}^{\text{dia}} = 0.5 \cdot M \cdot 10^{-6}$ .

**Reaktion von 13 mit Sauerstoff**

6.7 mg (0.0027 mmol) **13** wurden in 0.6 ml Acetonitril- $d_3$  aufgenommen. Unter Rührens wurde die überstehende Gasphase bei Raumtemperatur mit Sauerstoff versetzt. Die hellgrüne Lösung verfärbte sich allmählich rot. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigte die Bildung von **10** und Fluorenon.

**5.7.6 Bis(tetraphenylphosphonium)[bis(*p*-*tert*-butylthiacalix[4]aren-  
dihydroxylato)( $\mu_2$ -benzylato)( $\mu_2$ -hydroxo)dioxodivanadat(IV)]**


( $\text{Ph}_4\text{P}$ ) $_2$ [( $\text{H}_2\text{TC}$ ) $\text{V}(\text{O})(\mu_2\text{-O})_2$ ] (**10**) (500 mg, 0.22 mmol) wurde mit 2 Äquivalenten Benzylalkohol (47.6 mg, 0.44 mmol) in 15 mL Acetonitril bei 80 °C 2 Stunden gerührt. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung blass gelbgrün. Nach Einengen zur Trockne und Extrahieren mit 4 mL Dichlormethan wurde die erhaltene Lösung mit 12 mL Hexan überschichtet. Nach einer Woche kristallisierten hellgrüne Nadeln (178 mg, 0.075 mmol, 34%).

**Spektroskopische Daten:**

*IR (KBr):*  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3667 (w), 3059 (w), 2962 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1587 (m), 1479 (s), 1463 (s), 1442 (s), 1393 (m), 1360 (m), 1311 (m), 1258 (s), 1190 (w), 1109 (s), 1056 (w), 1027 (w), 983 (m), 884 (m), 839 (m), 792 (w), 752 (s), 723 (s), 689 (s), 628 (w), 528 (s), 427 (m).

## 5.8 Katalytische Untersuchungen

### Allgemeine Vorschrift

0.01 mmol eines mononuklearen Katalysators (dinuklear: 0.005 mmol, tetranuklear: 0.0025 mmol) wurden in 1.5 mL Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 500 mg Molekularsieb (3Å) wurden 1.00 mmol Alkohol in 0.5 mL Acetonitril hinzugefügt. Anschließend wurde für drei Stunden (oder nur eine Stunde, wenn nach drei Stunden eine vollständige Umsetzung beobachtet wurde) bei 80 °C in einer Sauerstoffatmosphäre (dazu wurde das Reaktionsgefäß zu Beginn und dann stündlich 15 Sekunden lang mit Sauerstoff gespült) kräftig gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und vom Molekularsieb durch Filtration abgetrennt. Im Fall von hochsiedenden Alkoholen und entsprechenden Carbonylverbindungen wurde das Acetonitril im Vakuum verdampft und das Verhältnis von Alkohol zu Carbonylverbindung mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie bestimmt und die Umsatzrate (TOF) berechnet. Im Fall von niedrig siedenden Alkoholen (Siedepunkt des Eduktes oder Produktes < 100 °C) (siehe Tabelle 25, Seite 168) erfolgte direkt nach der Filtration die  $^1\text{H}$ -NMR spektroskopische Bestimmung des Verhältnisses von Alkohol und Carbonylverbindung. Zur Bestimmung des Verhältnisses von Edukt und Produkt werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale von Protonen mit ähnlichen magnetischen Eigenschaften (z. B. nur Arylprotonen) herangezogen.

*Tabelle 25: Siedepunkte der eingesetzten Alkohole und der korrespondierenden Carbonylverbindungen.*

<b>Alkohol*****</b>	<b>Sdp./°C</b>	<b>Carbonylverbindung</b>	<b>Sdp./°C</b>
1-Hexanol <sup>#</sup>	157	1-Hexanal	129
2-Pentanol	119-177	2-Pentanon	102
Cyclohexanol	161	Cyclohexanon	151
Benzylalkohol	203	Benzaldehyd	178
Zimtalkohol	250	Zimtaldehyd	248
Crotylalkohol <sup>#</sup>	121	Crotylaldehyd	101
1-Phenyl-1-propargylalkohol	136 (13 mm Hg)	1-Phenyl-propinon	90 (2 Torr)
1-Phenyl-1-propanol	103 (14 mm Hg)	1-Benzoylpropan	218
9-Fluorenol	mp. 153	9-Fluorenon	342
9,10- <i>H</i> -Dihydroanthracen	312		
Fluoren	295		

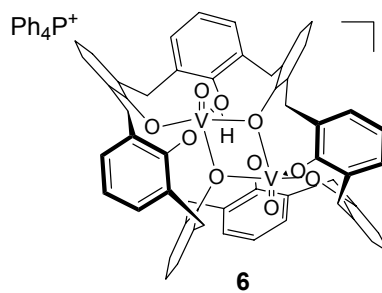
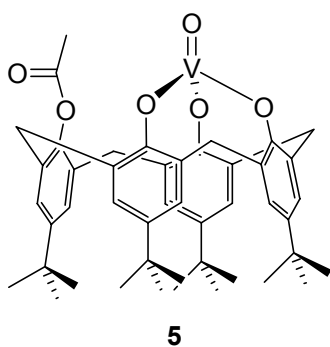
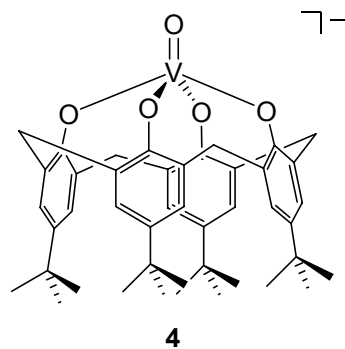
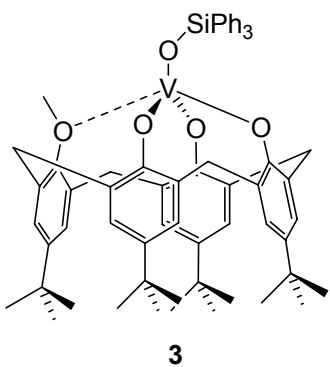
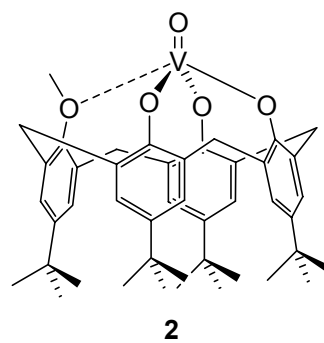
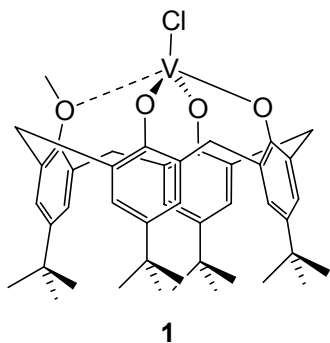
---

\*\*\*\*\* Die Valenzstrichformeln der eingesetzten Alkohole sind im Anhang (Kapitel 6.2) zu finden.  
Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren direkt nach der Filtration.

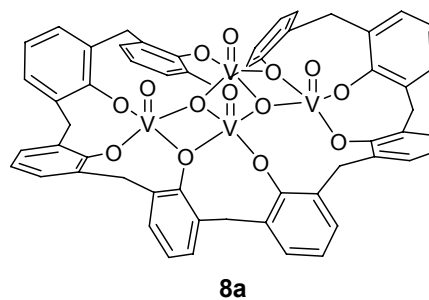
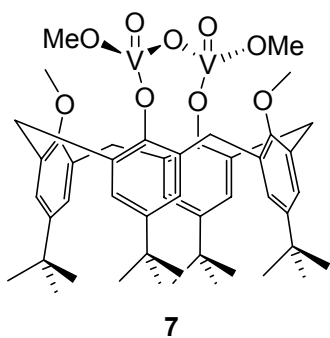


## 6 Anhang

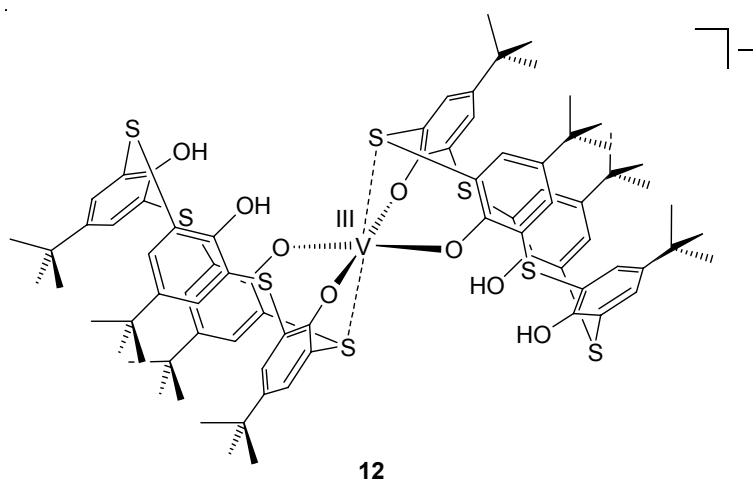
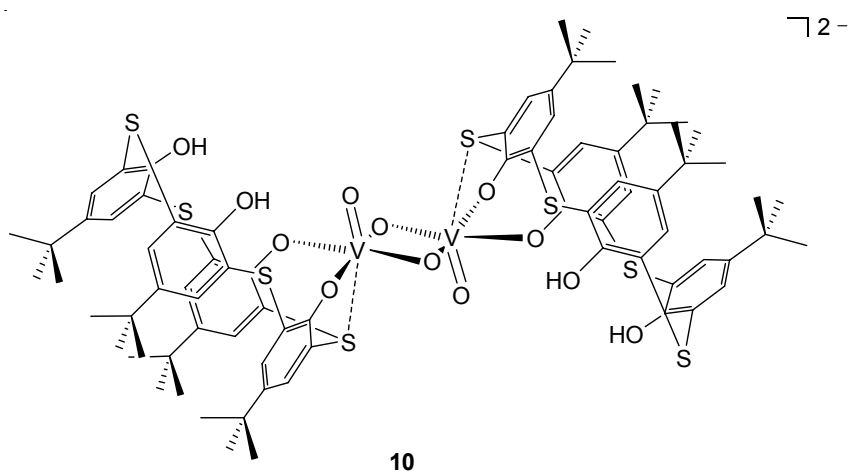
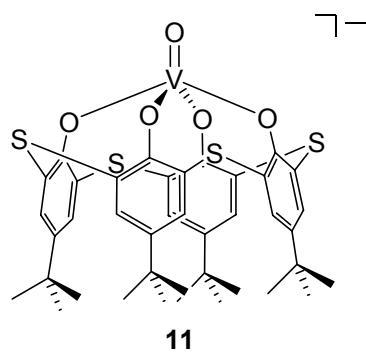
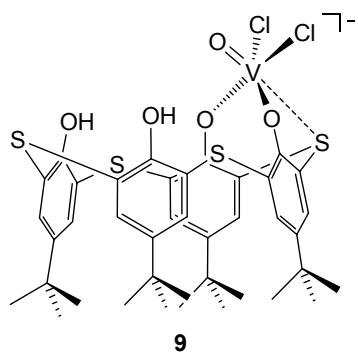
### 6.1 Verzeichnis der numerierten Verbindungen

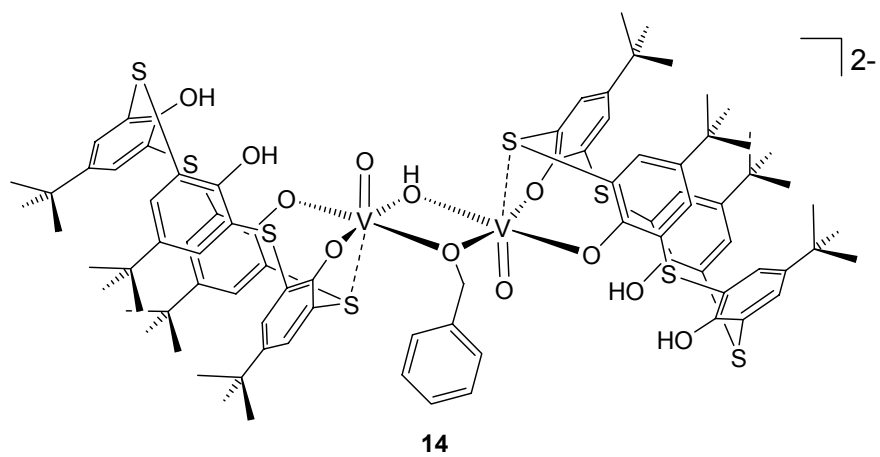
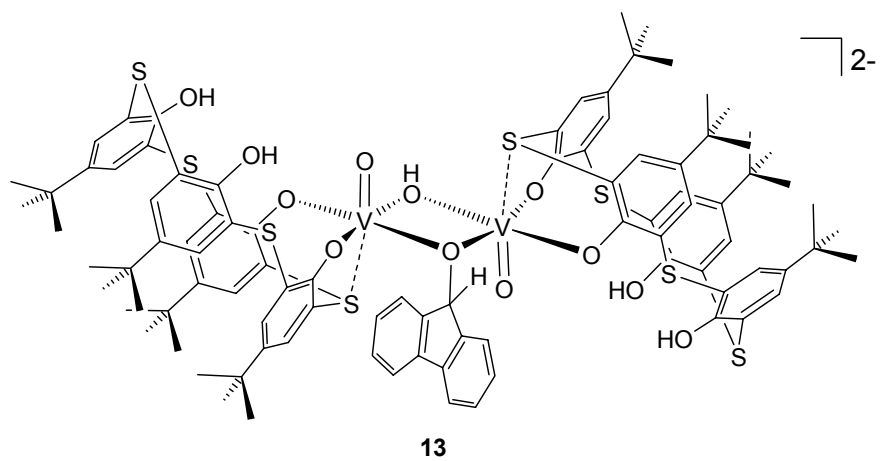


auf die Darstellung der *tert*-Butylgruppen wurde verzichtet



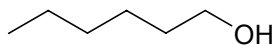
auf die Darstellung der *tert*-Butylgruppen wurde  
verzichtet



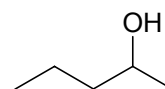


## 6.2 Verzeichnis der in den Oxidationsversuchen eingesetzten Alkohole

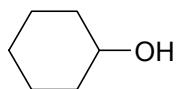
1-Hexanol



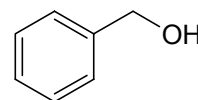
2-Pentanol



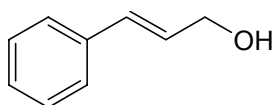
Cyclohexanol



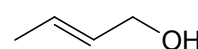
Benzylalkohol



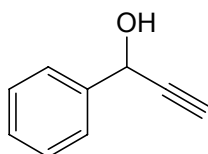
*cis/trans*-Zimtalkohol



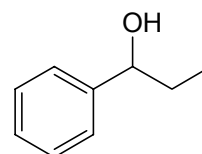
*trans*-Crotylalkohol



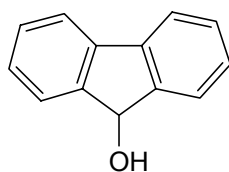
1-Phenyl-1-propargylalkohol



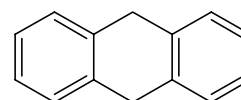
1-Phenyl-1-propanol



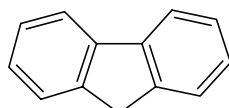
9-Fluorenol



9,10-*H*-Dihydroanthracen

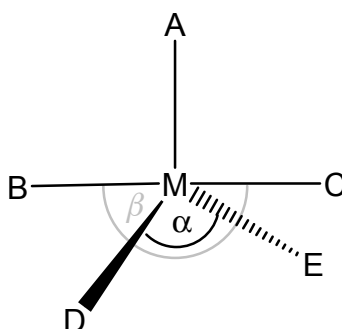


Fluoren



### 6.3 Quadratisch Pyramidal oder Trigonal Bipyramidal?

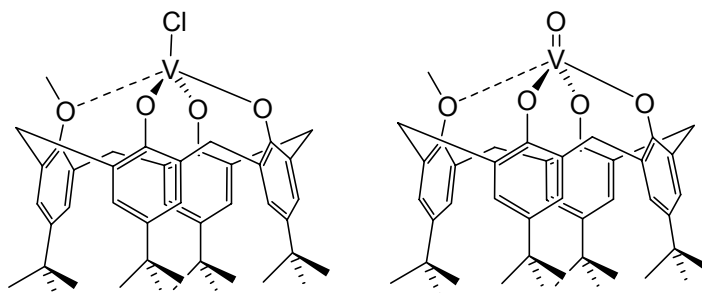
Wird in einer Verbindung das Zentralatom von fünf Liganden koordiniert, gibt es zwei mögliche Grenzstrukturen: die quadratische Pyramide und die trigonale Bipyramide. Die meisten Strukturen besitzen allerdings eine Geometrie, die sich zwischen diesen beiden Grenzfällen befindet. Die Arbeitsgruppen von A. W. ADDISON und J. REEDIJK<sup>[195]</sup> führten 1984 den leicht zu bestimmenden Parameter  $\tau$  ein, der eine systematische Zuordnung unter Verwendung struktureller Parameter ermöglicht:



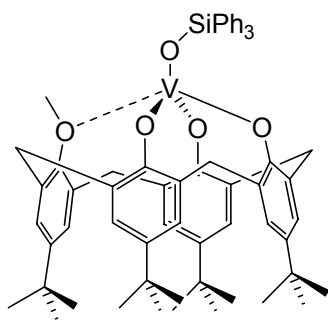
*Schema 79: Fünffach koordiniertes Metallatom mit dem apikalen Liganden A. Die Liganden B und C schließen den größeren Winkel  $\beta$  ein, die Liganden D und E den Winkel  $\alpha$ .*

In einem fünffach koordinierten System wird eine ideale quadratisch pyramidale Geometrie durch die Winkel  $\alpha = \beta = 180^\circ$  charakterisiert. A ist der axiale Ligand und  $\beta$  (BMC) der größere der beiden basalen Winkel. Der Donor A wird so ausgewählt, dass er nicht an den beiden größten Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  beteiligt ist. Für den Fall der perfekten trigonal bipyramidalen Geometrie wird  $\alpha = 120^\circ$  und die beiden Bindungen (B–M und M–C), die den Winkel  $\beta$  bildend werden zur Hauptachse. In der Mehrzahl der realen quadratisch pyramidalen Strukturen befindet sich M oberhalb der von B, C, D und E aufgespannten Ebene, in Richtung des Liganden A versetzt<sup>[287]</sup>, so dass für die  $C_{4v}$ -Symmetrie  $\alpha = \beta < 180^\circ$  beobachtet wird. Auch in diesem Fall gilt  $(\beta - \alpha) = 0^\circ$ . Für ein Molekül mit  $D_{3h}$ -Symmetrie beträgt  $(\beta - \alpha) = 60^\circ$ . Addison und Reedijk definieren folglich  $\tau = (\beta - \alpha)/60$ : Für die perfekte quadratische Pyramide wird  $\tau = 0$ , für die ideale trigonale Bipyramide gilt  $\tau = 1$ .

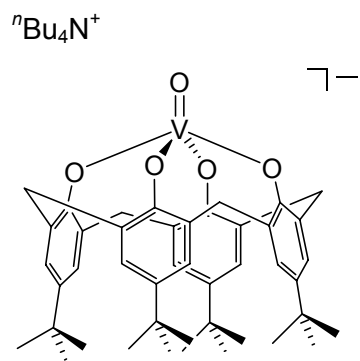
## 6.4 Daten der Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen



	<b>1</b>	<b>2</b>
Empirische Formel	$C_{45}H_{55}ClO_4V \cdot 1.5 C_7H_8$	$C_{45}H_{55}O_5V \cdot C_{46}H_{60}O_4 \cdot 3$
Molmasse	$884.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1526.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	180(2) K	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	I 2/a	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 24.976(3) \text{ Å}$ $b = 13.2350(10) \text{ Å}$ $c = 29.927(3) \text{ Å}$ $= 90^\circ$ $= 94.91(2)^\circ$ $= 90^\circ$	$a = 11.9765(13) \text{ Å}$ $b = 18.105(2) \text{ Å}$ $c = 20.653(3) \text{ Å}$ $= 94.147(9)^\circ$ $= 91.838(9)^\circ$ $= 100.667(9)^\circ$
Volumen	$9856.3(17) \text{ Å}^3$	$4384.7(8) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	8, $1.192 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2, $1.157 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.299 \text{ mm}^{-1}$	$0.171 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	3776	1644
GoF $F^2$	0.787	1.075
R-Index [ $I > 2 \text{ } (I)$ ]	$R_1 = 0.0492$ , $wR_2 = 0.0868$	$R_1 = 0.1244$ , $wR_2 = 0.1856$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1196$ , $wR_2 = 0.1029$	$R_1 = 0.2432$ , $wR_2 = 0.2272$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max.}} \text{ eÅ}^{-3}$	$-0.341/0.273 \text{ eÅ}^{-3}$	$-0.486/0.570 \text{ eÅ}^{-3}$



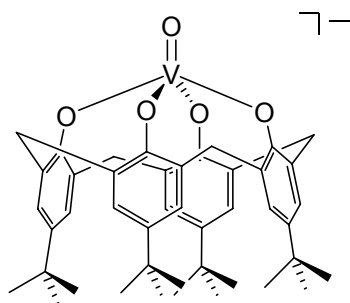
**3**



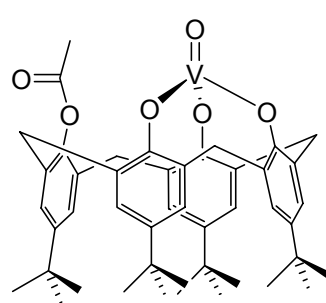
***n*Bu<sub>4</sub>N<sub>4</sub>**

Empirische Formel	C <sub>63</sub> H <sub>70</sub> O <sub>5</sub> SiV	C <sub>61</sub> H <sub>90</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>5</sub> V
Molmasse	986.254 g · mol <sup>-1</sup>	1039.18
Messtemperatur	180(2) K	180(2)
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin
Raumgruppe	P n 2 <sub>1</sub> a	P 2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle	a = 21.556(4) Å b = 23.200(3) Å c = 25.196(3) Å = 90 ° = 90 ° = 90 °	a = 19.398(3) Å b = 13.0501(18) Å c = 23.944(4) Å = 90 ° = 100.251(19) ° = 90 °
Volumen	12600(3) Å <sup>3</sup>	5964.6(13) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	8, 1.04 g · cm <sup>-3</sup>	4, 1.157 g · cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.216 mm <sup>-1</sup>	0.301 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	4136	2240
GoF <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026	0.773
R-Index [ <i>I</i> > 2 ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0634, wR <sub>2</sub> = 0.1723	R <sub>1</sub> = 0.0655, wR <sub>2</sub> = 0.1269
R-Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0828, wR <sub>2</sub> = 0.1789	R <sub>1</sub> = 0.1819, wR <sub>2</sub> = 0.1682
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> . eÅ <sup>-3</sup>	-0.449/1.094 eÅ <sup>-3</sup>	-0.431/0.428

Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>



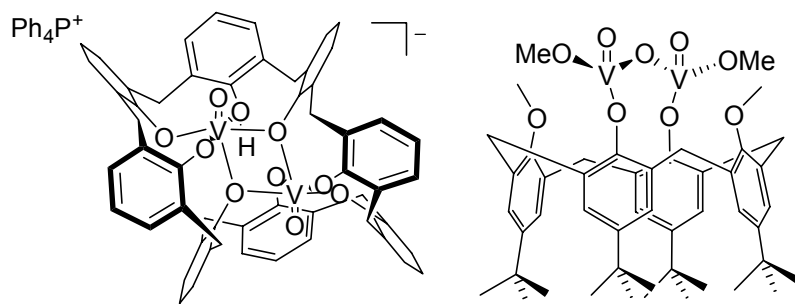
Ph<sub>4</sub>P<sub>4</sub>



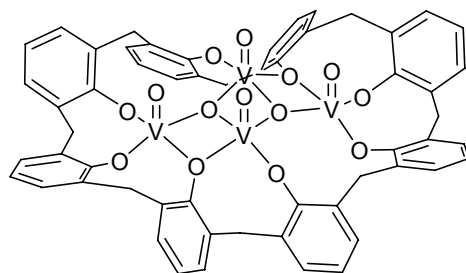
5

Empirische Formel	C <sub>68</sub> H <sub>72</sub> O <sub>5</sub> PV CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>55</sub> O <sub>6</sub> V
Molmasse	1136.09 g · mol <sup>-1</sup>	754.84 g · mol <sup>-1</sup>
Messtemperatur	150(2) K	180(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin
Raumgruppe	P 4/n	P 2 <sub>1</sub> /a
Elementarzelle	a = 12.763(3) Å b = 12.763(3) Å c = 18.733(9) Å = 90 ° = 90 ° = 90 °	a = 11.752(2) Å b = 29.076(4) Å c = 12.547(2) Å = 90 ° = 104.94(2) ° = 90 °
Volumen	3050(2) Å <sup>3</sup>	4142.2(10) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 1.237 g · cm <sup>-3</sup>	4, 1.210 g · cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.326 mm <sup>-1</sup>	0.286 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1200	1608
GoF F <sup>2</sup>	1.047	0.879
R-Index [I>2 (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0402, wR <sub>2</sub> = 0.1020	R <sub>1</sub> = 0.0454, wR <sub>2</sub> = 0.0925
R-Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0550, wR <sub>2</sub> = 0.1135	R <sub>1</sub> = 0.0863, wR <sub>2</sub> = 0.1033
Δρmin / Δρmax. eÅ <sup>-3</sup>	-0.429 / 0.624 eÅ <sup>-3</sup>	-0.392 / 0.632 eÅ <sup>-3</sup>



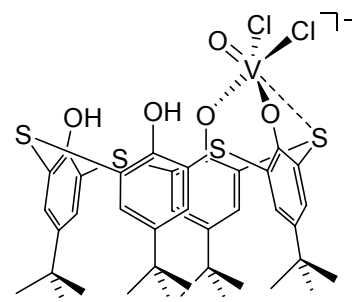


	<b>6</b>	<b>7</b>
Empirische Formel	$C_{126}H_{146}N_7O_{10}PV_2$	$C_{48}H_{64}O_9V_2$
Molmasse	$2051.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$886.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	150(2) K	180(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P bcn$
Elementarzelle	$a = 17.0125(3) \text{ Å}$ $b = 28.8155(7) \text{ Å}$ $c = 23.6724(4) \text{ Å}$ $= 90^\circ$ $= 99.1190(10)^\circ$ $= 90^\circ$	$a = 20.447(2) \text{ Å}$ $b = 11.381(2) \text{ Å}$ $c = 20.263(2) \text{ Å}$ $= 90^\circ$ $= 90^\circ$ $= 90^\circ$
Volumen	$11458.1(4) \text{ Å}^3$	$4715.3(8) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	4, $1.189 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4, $1.089 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.238 \text{ mm}^{-1}$	$0.252 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	4368	1656
GoF $F^2$	1.123	0.914
R-Index [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0689$ , $wR_2 = 0.1594$	$R_1 = 0.0596$ , $wR_2 = 0.1568$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0862$ , $wR_2 = 0.1677$	$R_1 = 0.1051$ , $wR_2 = 0.1741$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ , $\text{eÅ}^{-3}$	-0.648 / 1.905 $\text{eÅ}^{-3}$	-0.350 / 0.667 $\text{eÅ}^{-3}$



	<b>8a</b>	<b>8b</b>
Empirische Formel	$C_{95}H_{104}N_2O_{12}V_4$	$2 (C_{88}H_{107}O_{13}V_3) 4 (C_{16}H_{36}N) 10 CH_3CN$
Molmasse	$1669.56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$4070.77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K	180(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C 2/c	$P\bar{1}$
Elementarzelle	$a = 39.639(3) \text{ Å}$ $b = 9.3840(5) \text{ Å}$ $c = 33.632(2) \text{ Å}$ $= 90^\circ$ $= 116.807(5)^\circ$ $= 90^\circ$	$a = 15.8630(10) \text{ Å}$ $b = 18.8853(11) \text{ Å}$ $c = 38.062(2) \text{ Å}$ $= 96.638(5)^\circ$ $= 94.701(5)^\circ$ $= 108.908(4)^\circ$
Volumen	$11165.8(12) \text{ Å}^3$	$10628.1(11) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	4, $0.993 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2, $1.051 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.372 \text{ mm}^{-1}$	$0.487 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	3504	3516
GoF $F^2$	1.018	1.127
R-Index [ $I > 2 \text{ } (I)$ ]	$R_1 = 0.920, wR_2 = 0.2466$	$R_1 = 0.1172, wR_2 = 0.3370$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1407, wR_2 = 0.2822$	$R_1 = 0.2215, wR_2 = 0.4007$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$	$-0.677/1.175 \text{ eÅ}^{-3}$	$-2.786/1.965 \text{ eÅ}^{-3}$

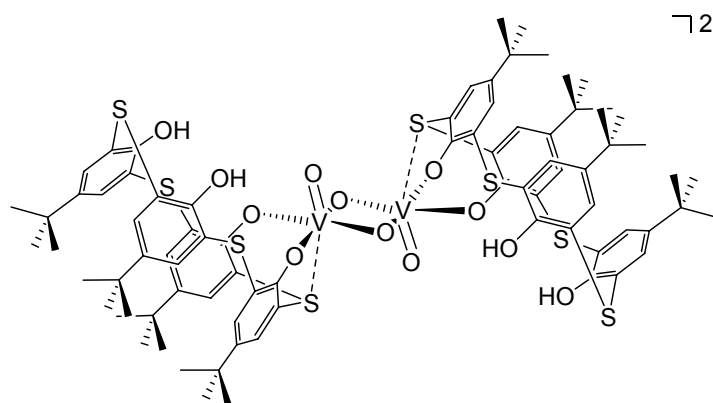
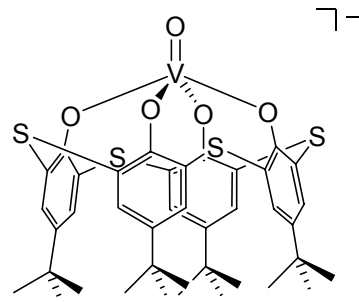
Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>



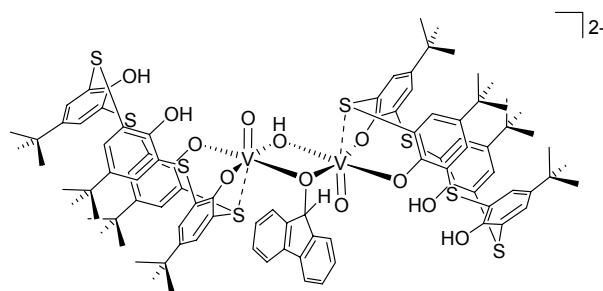
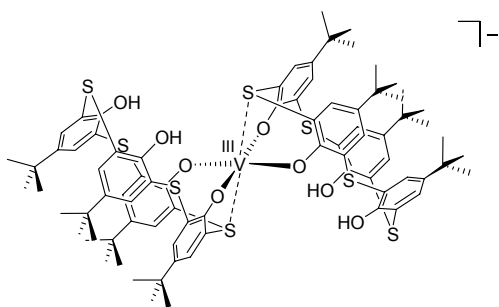
**8c**

**9**

Empirische Formel	2 (C <sub>88</sub> H <sub>104</sub> O <sub>14</sub> V <sub>4</sub> ) 4 (C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N) 14 CH <sub>3</sub> CN	C <sub>64</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>4</sub> V
Molmasse	4295.88 g · mol <sup>-1</sup>	1196.22 g · mol <sup>-1</sup>
Messtemperatur	180(2) K	180(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle	a = 39.467(7) Å b = 12.2593(11) Å c = 48.104(7) Å = 90 ° = 96.729(19) ° = 90 °	a = 25.060(4) Å b = 11.7022(11) Å c = 24.096(4) Å = 90 ° = 113.883(17) ° = 90 °
Volumen	23114(6) Å <sup>3</sup>	6461.3(16) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	2, 0.978 g · cm <sup>-3</sup>	4, 1.230 g · cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.363 mm <sup>-1</sup>	0.435 mm <sup>-1</sup>
F(000)	7136	2504
GoF F <sup>2</sup>	0.838	0.778
R-Index [I > 2 (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1092, wR <sub>2</sub> = 0.2571	R <sub>1</sub> = 0.0608, wR <sub>2</sub> = 0.1357
R-Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.2542, wR <sub>2</sub> = 0.3093	R <sub>1</sub> = 0.1670, wR <sub>2</sub> = 0.1456
Δpmin / Δpmax.	-2.829/1.120 eÅ <sup>-3</sup>	-0.655/0.741 eÅ <sup>-3</sup>

$(\text{Ph}_4\text{P}^+)_2$ **10** $\neg 2- \text{Ph}_4\text{P}^+$ **11**

Empirische Formel	$\text{C}_{128}\text{H}_{132}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_8\text{V}_2 \cdot 2 \text{ DMF}$	$\text{C}_{64}\text{H}_{64}\text{O}_5\text{PS}_4\text{V} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_{14}$
Molmasse	$2428.82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1251.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Messtemperatur	100(2) K	100(2)K
Wellenlänge	0.79990 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P} 2_1/\text{c}$
Elementarzelle	$a = 13.715(3) \text{ Å}$ $b = 21.149(4) \text{ Å}$ $c = 24.419(5) \text{ Å}$ $= 66.22(3)^\circ$ $= 83.90(3)^\circ$ $= 74.16(3)^\circ$	$a = 22.765(7) \text{ Å}$ $b = 21.757(3) \text{ Å}$ $c = 25.908(8) \text{ Å}$ $= 90^\circ$ $= 91.54(2)^\circ$ $= 90^\circ$
Volumen	$6236(2) \text{ Å}^3$	$12828(6) \text{ Å}^3$
Z, berechnete Dichte	2, $1.294 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8, $1.296 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.573 \text{ mm}^{-1}$	$0.442 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	2560	5256
GoF $F^2$	1.031	1.078
R-Index [ $I > 2 \sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0357, wR_2 = 0.0911$	$R_1 = 0.1271, wR_2 = 0.2367$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0438, wR_2 = 0.0959$	$R_1 = 0.2352, wR_2 = 0.2826$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$	$-0.552/0.546 \text{ e Å}^{-3}$	$-0.619/1.285 \text{ e Å}^{-3}$

$\text{Ph}_4\text{P}^+$ 
 $(\text{PPh}_4^+)_2$ 

**12**
**13**

Empirische Formel

 $\text{C}_{109}\text{H}_{122}\text{Cl}_{10}\text{O}_8\text{PS}_8\text{V}_2$ 
 $\text{C}_{141}\text{H}_{142}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{S}_8\text{V}_2$ 

Molmasse

 $2303.90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 
 $2873.48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

Messtemperatur

 $100 (2) \text{ K}$ 
 $100(2) \text{ K}$ 

Wellenlänge

 $0.71073 \text{ \AA}$ 
 $0.71073 \text{ \AA}$ 

Kristallsystem

Triklin

Triklin

Raumgruppe

 $\text{P}\bar{1}$ 
 $\text{P}\bar{1}$ 

Elementarzelle

 $a = 13.9183(6) \text{ \AA}$ 
 $a = 14.935(2) \text{ \AA}$ 
 $b = 17.7203(8) \text{ \AA}$ 
 $b = 17.761(2) \text{ \AA}$ 
 $c = 24.0360(11) \text{ \AA}$ 
 $c = 27.557(4) \text{ \AA}$ 
 $= 106.560(3)^\circ$ 
 $= 94.494(12)^\circ$ 
 $= 99.731(3)^\circ$ 
 $= 103.370(11)^\circ$ 
 $= 96.830(3)^\circ$ 
 $= 97.056(11)^\circ$ 

Volumen

 $5512.2(4) \text{ \AA}^3$ 
 $7014.5(17) \text{ \AA}^3$ 

Z, berechnete Dichte

 $2, 1.388 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 
 $2, 1.360 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 

Absorptionskoeffizient

 $0.633 \text{ mm}^{-1}$ 
 $0.525 \text{ mm}^{-1}$ 
 $F(000)$ 

2398

2996

GoF  $F^2$ 

1.001

1.007

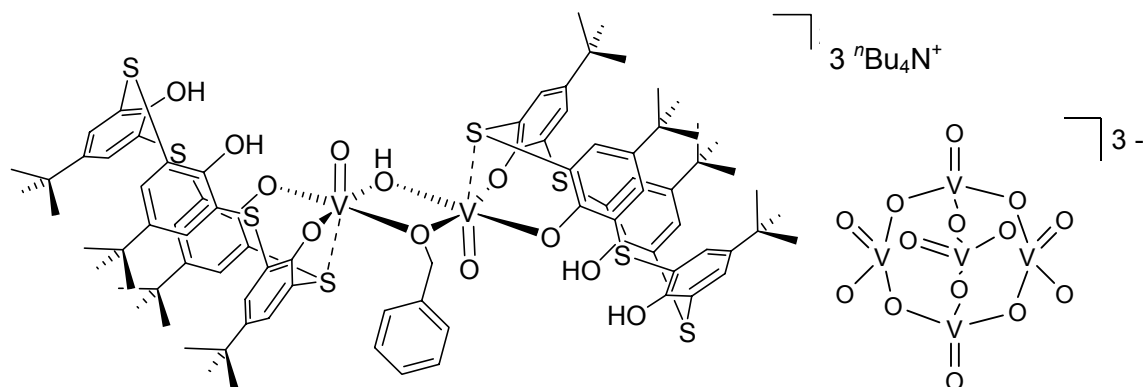
R-Index [ $I > 2 \sigma(I)$ ]

 $R_1 = 0.0866, wR_2 = 0.1997$ 
 $R_1 = 0.1269, wR_2 = 0.1934$ 

R-Indizes (alle Daten)

 $R_1 = 0.1179, wR_2 = 0.2169$ 
 $R_1 = 0.2637, wR_2 = 0.2407$ 
 $\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ 
 $-1.779/1.473 \text{ e\AA}^{-3}$ 
 $-0.492/0.745 \text{ e\AA}^{-3}$

(PPh<sub>4</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>



**14**

Empirische Formel	C <sub>148</sub> H <sub>167</sub> Cl <sub>14</sub> O <sub>12</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> V <sub>2</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>114</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>14</sub> V <sub>5</sub>
Molmasse	3054.42 g · mol <sup>-1</sup>	1460.85 g · mol <sup>-1</sup>
Messtemperatur	100(2) K	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.801073 Å
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c	C c
Elementarzelle	a = 13.901(3) Å b = 27.656(4) Å c = 39.993(9) Å = 90 ° = 89.609(18) ° = 90 °	a = 18.924(3) Å b = 16.1764(18) Å c = 24.514(3) Å = 90 ° = 90.159(15) ° = 90 °
Volumen	15375(5) Å <sup>3</sup>	7504.2(15) Å <sup>3</sup>
Z, berechnete Dichte	4, 1.320 g · cm <sup>-3</sup>	4, 1.293 g · cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.551 mm <sup>-1</sup>	0.866 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6372	3080
GoF F <sup>2</sup>	1.060	0.9747
R-Index [I > 2 (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1947, wR <sub>2</sub> = 0.2820	R <sub>1</sub> = 0.0253, wR <sub>2</sub> =
R-Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.3912, wR <sub>2</sub> = 0.3681	R <sub>1</sub> = 0.0275, wR <sub>2</sub> =
Δpmin / Δpmax.	-0.662/0.664 eÅ <sup>-3</sup>	-0.298/0.343 eÅ <sup>-3</sup>

## Abkürzungen

Ber.	berechnet
br	breit ( <i>broad</i> )
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
d	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESI	Elektrosprayionisierung
ESR	Elektronenspinresonanz
g	g-Faktor, (für Elektronen gilt $g = 2$ )
Gef.	gefunden
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes vollbesetztes Molekülorbital)
IR	Infrarot
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	mittelstark ( <i>medium</i> )
M	molare Masse
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
Ntol	N-Tolyl
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>

$^i\text{Pr}$	<i>iso</i> -Propyl
$^n\text{Pr}$	<i>n</i> -Propyl
s	stark ( <i>strong</i> ) (IR-Spektroskopie)
s	Singulett (NMR-Spektroskopie)
<i>S</i>	Träger ( <i>Support</i> )
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Umsatzrate ( <i>turnover frequency</i> )
tol	Tolyl
vs	sehr stark ( <i>very strong</i> )
w	schwach ( <i>weak</i> )
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\mu_{\text{B}}$	Bohrsches Magneton
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment



## Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Magee, M. M. Mitchel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 76, 105.
- [2] R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, 2. ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [3] F. Trifiro, B. Grzybowska, *Appl. Catal. A General* **1997**, 1.
- [4] G. C. Bond, S. F. Tahir, *Appl. Catal.* **1991**, 71, 1.
- [5] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **1994**, 4, 141.
- [6] G. Ertl, H. Knözinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [7] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [8] J. Hagen, *Industrial Catalysis, A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [9] H. F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts*, CRC Press, New York, **2000**.
- [10] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, 78, 25.
- [11] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokums, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953.
- [12] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York, **1980**.
- [13] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, *J. Mol. Catal.* **1989**, 50, 231.
- [14] J.-M. Jenhg, I. E. Wachs, *Chem. Mat.* **1991**, 3, 100.
- [15] I. E. Wachs, *Catal. Today* **2005**, 100, 79.
- [16] A. M. Turek, I. E. Wachs, E. DeCanio, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5000.
- [17] M. D. Boer, A. J. v. Dillen, D. C. Koningsberger, J. Geus, M. A. Vuurman, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 227.
- [18] R. J. H. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*, Elsevier, Amsterdam, **1968**.
- [19] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. ed., Wiley, New York, **1980**.
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, **1984**.
- [21] J. Schoiswohl, S. Surnev, M. Sock, M. G. Ramsey, G. Kresse, F. P. Netzer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5663.
- [22] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal.* **1997**, 157, 67.
- [23] J. G. Eon, R. Olier, J. C. Volta, *J. Catal.* **1994**, 145, 318.
- [24] T. Balsko, J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A* **1997**, 157, 117.
- [25] S. Albonetti, F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1996**, 38, 413.
- [26] H. H. Kung, *Adv. Catal.* **1994**, 40, 1.
- [27] E. A. Mamedov, V. C. Corberán, *Appl. Catal. A* **1995**, 127, 1.

- [28] D. Creaser, B. Andersen, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Appl. Catal. A* **1999**, 187, 147.
- [29] A. P. V. Soares, M. F. Portela, A. Kiennemann, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2004**, 47, 125.
- [30] I. E. Wachs, G. Deo, M. V. Juskelis, B. M. Weckhuysen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 109, 305.
- [31] D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallic Oxidation Catalysts*, Vol. 22, Springer, Berlin, **2007**.
- [32] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A General* **1997**, 157, 67.
- [33] B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Academic Press, San Diego, **2001**.
- [34] G. Deo, I. E. Wachs, J. Haber, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **1994**, 4, 141.
- [35] M. A. Chaar, D. Patel, H. H. Kung, *J. Catal.* **1988**, 109, 463.
- [36] A. Corma, J. M. L. Nieto, N. Paredes, *J. Catal.* **1993**, 144, 425.
- [37] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 173.
- [38] M. D. Argyle, K. Chen, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* **2002**, 208, 139.
- [39] A. Khodakov, B. Olthof, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, 181, 205.
- [40] A. Khodakov, J. Yang, S. Su, E. Iglesia, A. T. Bell, *J. Catal.* **1998**, 177, 343.
- [41] E. V. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 133.
- [42] J. M. Tatibouet, *Appl. Catal. A* **1997**, 148, 213.
- [43] O. L. J. Gijzeman, J. N. J. v. Lingen, J. H. v. Lenthe, S. J. Tinnemans, D. E. Keller, B. M. Weckhuysen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 397, 277.
- [44] J. N. J. v. Lingen, O. L. J. Gijzeman, B. M. Weckhuysen, J. H. v. Lenthe, *J. Catal.* **2006**, 239, 34.
- [45] D. E. Keller, S. M. K. Airaksinen, A. O. Krause, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3189.
- [46] J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10861.
- [47] I. E. Wachs, J. M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. V. Gulians, J. B. Benziger, S. Sundaresan, *J. Catal.* **1997**, 170, 75.
- [48] I. E. Wachs, J. M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. V. Gulians, J. B. Benziger, *Catal. Today* **1996**, 32, 47.
- [49] I. E. Wachs, G. Deo, B. M. Weckhuysen, A. Andreini, M. A. Vuurman, M. D. Boer, M. D. Amiridis, *J. Catal.* **1996**, 161, 211.
- [50] K. Tarama, S. Yoshida, S. Ishida, H. Kakioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 2840.
- [51] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4265.
- [52] S. T. Oyama, *J. Catal.* **1991**, 128, 210.
- [53] F. Gilardoni, A. T. Bell, A. Chakraborty, P. Boulet, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 12250.
- [54] A. Andersson, *J. Solid State Chem.* **1982**, 42, 263.
- [55] B. M. Weckhuysen, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7382.
- [56] J. Sambeth, A. Juan, L. Gambaro, H. Thomas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 118, 283.
- [57] A. Kamper, I. Hahndorf, M. Baerns, *Top. Catal.* **2000**, 11, 77.
- [58] A. Kamper, A. Auroux, M. Baerns, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 1069.
- [59] D. E. Keller, M. Ruitenbeek, F. M. F. D. Groot, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, **2003**.
- [60] X. Rozanska, R. Fortie, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6041.
- [61] R. Ramirez, B. Casal, L. Utrera, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8960.
- [62] G. Busca, *J. Mol. Catal.* **1989**, 50, 241.
- [63] I. E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today* **2003**, 78, 13.

- [64] L. E. Briand, J.-M. Jenhg, L. Cornaglia, A. M. Hirt, I. E. Wachs, *Catal. Today* **2003**, 78, 257.
- [65] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catal. Lett.* **2001**, 75, 137.
- [66] C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 164.
- [67] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, London, **2001**.
- [68] M. H. Chisholm, *Chemtracts - Inorganic Chemistry* **1992**, 4, 273.
- [69] T. W. Coffindaffer, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2906.
- [70] W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 661.
- [71] W. Kläui, S. Schäfer, H. Wunderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1907.
- [72] J. Canny, R. Thouvenot, A. Tézé, G. Hervé, M. Leparulo-Loftus, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 967.
- [73] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science* **2003**, 300, 964.
- [74] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5266.
- [75] K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *J. Catal.* **2004**, 224, 224.
- [76] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, 14, 3239.
- [77] F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1689.
- [78] K. Wada, M. Nakashita, A. Yamamoto, H. Wada, T. Mitsudo, *Chem. Lett.* **1997**, 1209.
- [79] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 1094.
- [80] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 280.
- [81] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, 5, 25.
- [82] A. Zinke, E. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, 77, 264.
- [83] A. Zinke, E. Ziegler, *Wiener Chem. Ztg.* **1944**, 47, 151.
- [84] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4905.
- [85] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.* **1989**, 68, 238.
- [86] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1989**, 68, 234.
- [87] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.* **1989**, 68, 243.
- [88] G. D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1006.
- [89] M. Coruzzi, G. D. Andreettu, V. Bochi, A. Pochini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1777.
- [90] C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6052.
- [91] V. Böhmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 713.
- [92] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, **1989**.
- [93] R. M. Izatt, J. D. Lamb, R. T. Hawkins, P. R. Brown, S. R. Izatt, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1782.
- [94] S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2409.
- [95] M. A. McKerver, F. Arnaud-Neu, M.-J. Schwing-Weill, *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1*, Pergamon, Oxford, **1996**.
- [96] P. D. Beer, M. G. B. Drew, A. Ibbotson, E. L. Tite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1498.
- [97] P. D. Beer, A. D. Keefe, M. G. B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, C10.
- [98] P. D. Beer, A. D. Keefe, M. G. B. Drew, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 437.
- [99] P. D. Beer, E. L. Tite, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 2349.
- [100] P. D. Beer, E. L. Tite, M. G. B. Drew, A. Ibbotson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2543.

- [101] P. D. Beer, E. L. Tite, A. Ibbotson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1874.
- [102] P. L. Boulas, M. Gomez-Caifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 216.
- [103] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93.
- [104] R. Assmus, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2427.
- [105] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, W. R. Richmond, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1159.
- [106] F. Hamada, K. D. Robinson, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Supramol. Chem.* **1993**, 2, 19.
- [107] C. Wieser, C. B. Dielemann, D. Matt, *Coord. Che, rev.* **1997**, 165, 93.
- [108] K. Iwasa, T. Kochi, Y. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3658.
- [109] M. M. Olmstead, G. Sigel, H. Hope, X. Xu, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8087.
- [110] J. Zeller, S. König, U. Radius, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 357, 1813.
- [111] M. Giusti, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, *Organometallics* **1997**, 16, 5610.
- [112] V. Esposito, E. Solari, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2604.
- [113] G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, *Organometallics* **2001**, 20, 607.
- [114] G. Guillemot, E. Solari, C. Floriani, *Organometallics* **2000**, 19, 5218.
- [115] L. Giannini, E. Solari, S. Dovesi, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2784.
- [116] S. Fantacci, A. Sgamellotti, N. Re, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1544.
- [117] J. A. Acho, L. H. Doerrer, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2542.
- [118] C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2005**, 5056.
- [119] J. L. Atwood, M. G. Gardiner, C. Jones, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2487.
- [120] J. M. Smith, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 377.
- [121] G. E. Hofmeister, E. Alvarado, J. A. Leary, D. I. Yoon, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8843.
- [122] J. A. Acho, S. J. Lippard, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 5.
- [123] J. A. Acho, T. Ren, J. W. Yun, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5226.
- [124] J. Attner, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 783.
- [125] M. Fan, H. Zhang, M. Lattman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 99.
- [126] M. Fan, H. Zhang, M. Lattman, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6490.
- [127] G. E. Hofmeister, F. E. Hahn, S. F. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2318.
- [128] G. D. Andreetti, G. Calestani, F. Ugozzoli, A. Arduini, E. Ghidini, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Incl. Phenom.* **1987**, 5, 123.
- [129] V. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2371.
- [130] V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1969.
- [131] C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5164.
- [132] C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron* **2000**, 19, 2657.
- [133] V. C. Gibson, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 767.
- [134] C. Redshaw, M. A. Rowan, L. Warford, D. M. Homden, A. Arbaoui, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, T. Yamoto, C. P. Casas, S. Matsui, S. Matsuura, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1090.

- [135] R. Anwander, J. Eppinger, R. Nagl, W. Scherer, M. Tafipolsky, P. Sirsch, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4713.
- [136] M. G. Gardiner, S. M. Lawrence, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 2491.
- [137] B. Castellano, E. Solari, C. Floriani, R. Scopelliti, N. Re, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3406.
- [138] U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 299.
- [139] U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2221.
- [140] V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *Polyhedron* **1997**, 16, 4385.
- [141] S. G. Bott., A. W. Coleman, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 610.
- [142] P. D. Hampton, C. E. Daitch, T. M. Alam, E. A. Pruss, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2879.
- [143] L. Liu, L. N. Zakharov, J. A. Golen, A. L. Rheingold, W. H. Watson, T. A. Hanna, *Inorg. Chem.* **2006**, 4247.
- [144] L. Liu, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, T. A. Hanna, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2004**, 1472.
- [145] A. J. Millar, J. M. White, C. J. Doonan, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5151.
- [146] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. J. Teat, C. Redshaw, C. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3037.
- [147] V. C. Gibson, C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 1200.
- [148] C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2071.
- [149] S. R. Dubberley, A. Friedrich, D. A. Willman, P. Mountford, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3634.
- [150] U. Radius, A. Friedrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2154.
- [151] A. Friedrich, U. Radius, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4300.
- [152] S. Dürr, B. Bechlars, U. Radius, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4215.
- [153] U. Radius, J. Attner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8587.
- [154] L. Giannini, E. Solari, A. Zanotti-Gerosa, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 85.
- [155] A. Caselli, L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, 16, 5457.
- [156] L. Giannini, A. Caselli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, N. Re, A. Sgamellotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9198.
- [157] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 298.
- [158] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1083.
- [159] B. Castellano, A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, C. Floriani, *Organometallics* **1996**, 15, 4894.
- [160] A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 183.
- [161] B. Castellano, E. Solari, C. Floriani, *Organometallics* **1998**, 17, 2328.
- [162] B. Castellano, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 722.
- [163] J. Hesschenbrouck, E. Solari, C. Floriani, N. Re, C. Rizzoli, A. Chiesi-Villa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 191.
- [164] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 640.
- [165] F. Corazza, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4465.
- [166] G. Guillemot, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Organometallics* **2001**, 20, 2446.

- [167] P. D. Hampton, C. E. Daitch, T. M. Alam, E. A. Pruss, *Inorg. Chem.* **1997**, 2879.
- [168] T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron* **1997**, 53, 10689.
- [169] B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 661.
- [170] H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, H. Kamiyama, T. Hori, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3971.
- [171] N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5291.
- [172] A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skeltone, A. H. White, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 672.
- [173] C. Desroches, G. Pilet, S. A. Borchtch, S. Parola, D. Luneau, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9112.
- [174] C. Desroches, G. Pilet, R. Á. P. Szilágyi, G. Molnár, S. A. Borchtch, A. Bousseksou, S. Parola, D. Luneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 357.
- [175] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 373.
- [176] N. Iki, N. Morohashi, C. Kabuto, S. Miyano, *Chem. Lett.* **199**, 219.
- [177] A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, G. Mislin, B. W. Skelton, C. Taylor, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 823.
- [178] S. Takemoto, K. Otsuka, T. Otsuka, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, *Chem. Lett.* **2002**, 6.
- [179] K. Hirata, T. Suzuki, A. Noya, I. Takei, M. Hidai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2005**, 3718.
- [180] H. Katagiri, N. Morohashi, N. Iki, C. Kabuto, S. Miyano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 723.
- [181] A. Bilyk, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2000**, 53, 895.
- [182] Z. Asafari, A. Bilyk, J. W. C. Dunlop, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 721.
- [183] S. Takemoto, S. Tanaka, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2004**, 838.
- [184] T. Kajiwarra, N. Kon, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11274.
- [185] T. Kajiwarra, R. Shinagawa, T. Ito, N. Kon, N. Iki, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 2267.
- [186] D. Yuan, W.-X. Zhu, S. Ma, X. Yan, *J. Mol. Struct.* **2002**, 616, 241.
- [187] Q. L. Guo, W. X. Zhu, S. Gao, S. L. Ma, S. J. Dong, M. Q. Xu, *Inorg. Chem. Commun* **2004**, 7, 467.
- [188] T. Kajiwarra, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Chem. Lett.* **2001**, 6.
- [189] T. Kajiwarra, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, N. Morohashi, S. Miyano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2076.
- [190] T. Kajiwarra, H. Wu, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1832.
- [191] N. Morohashi, N. Iki, S. Miyano, T. Kajiwarra, T. Ito, *Chem. Lett.* **2001**, 66.
- [192] H. Akdas, E. Graf, M. W. Hosseini, A. D. Cian, A. Bilyk, B. W. Skelton, G. A. Koutsantonis, I. Murray, J. M. Harrowfield, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 1042.
- [193] J. Zeller, I. J. Hewitt, U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2439.
- [194] N. Morohashi, T. Hattori, K. Yokomakura, C. Kabuto, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7769.
- [195] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [196] L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6068.

- [197] G. Guillemot, E. Solari, C. Rizzoli, C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2072.
- [198] E. Caramona, A. Galindo, L. Sanchez, A. J. Nielson, G. Wilkinson, *Polyhedron* **1984**, *3*, 347.
- [199] G. Parkin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 887.
- [200] K. Yoon, G. Parkin, A. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2210.
- [201] K. Yoon, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1437.
- [202] U. Radius, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6637.
- [203] U. Radius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 957.
- [204] M. Rost, H. Görls, W. Imhof, W. Seidel, K. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1994.
- [205] M. D. Allendorf, C. F. Melius, P. Ho, M. R. Zachariah, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15285.
- [206] K. P. Huber, G. Herzberger, *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [207] M. Vennat, P. Herson, J.-M. Brégeault, G. B. Shul'pin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 908.
- [208] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2318.
- [209] I. D. Cunningham, M. Woolfall, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9248.
- [210] S. Dovesi, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2388.
- [211] D. D. Devore, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, W. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408.
- [212] J. Hanich, M. Krestel, U. Müller, K. Dehnicke, D. Rehder, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1984**, *39B*, 1686.
- [213] D. Rehder, T. Polenova, M. Bühl, *Ann. R. NMR S.* **2007**, *62*, 49.
- [214] N. T. Denisov, N. I. Shuvalova, V. F. Shuvalov, *Russ. J. Phys. Chem.* **1971**, *45*, 1585.
- [215] M. Schindler, F. C. Hawthorne, W. H. Baur, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1248.
- [216] T. Sone, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 10689.
- [217] W. Pribsch, D. Rehder, *Acta Cryst. Sect. C* **1990**, *46*, 568.
- [218] W. Pribsch, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3013.
- [219] J. Coetzer, *Acta Cryst. Sect. B* **1970**, *26*, 872.
- [220] N. Azuma, T. Ozawa, K. Ishizu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1715.
- [221] M. R. Caira, B. J. Gellatly, *Acta Cryst. Sect. B* **1980**, *36*, 1198.
- [222] A. Hillse, D. L. Hughes, G. J. Leigh, R. Prieto-Alcon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3609.
- [223] E. E. Drake, J. Vekris, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1000.
- [224] F. A. Cotton, J. Lu, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2635.
- [225] T. Blasco, A. Galli, J. M. L. Nieto, F. Trifido, *J. Catal.* **1997**, *169*, 203.
- [226] R. Zhou, Y. Cao, S. Yan, J. Deng, Y. Liao, B. Hong, *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 107.
- [227] A. Comite, A. Sorrentino, G. Capannelli, M. D. Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 151.
- [228] W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [229] I. E. Marko, P. R. Giles, M. Tsukazaki, S. M. Brown, C. J. Urch, *Science* **1996**, *274*, 2044.
- [230] E. Saint-Aman, S. Menage, J.-L. Pierre, E. Defrancq, G. Gellon, *New J. Chem.* **1998**, 393.
- [231] Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 5350.
- [232] P. Chaudhuri, M. Hess, J. Mueller, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermueller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9599.
- [233] P. Gamez, I. W. C. E. Arends, J. Reedijk, R. A. Sheldon, *Chem. Comm.* **2003**, 2414.

- [234] I. E. Marko, A. Gautier, R. Dumeunier, K. Doda, F. Philippart, S. M. Brown, C. J. Urch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1588.
- [235] F. Zaccheria, N. Ravasio, R. Psaro, A. Fusi, *Chem. Comm.* **2005**, 253.
- [236] N. Jiang, A. J. Ragauskas, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7087.
- [237] S. Striegler, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9109.
- [238] T. F. Blackburn, J. Schwartz, *Chem. Comm.* **1977**, 157.
- [239] K. Kaneda, M. Fujii, K. Morioka, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4502.
- [240] T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6011.
- [241] K. P. Peterson, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3185.
- [242] G.-J. t. Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636.
- [243] B. A. Steinhoff, S. A. Fix, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 766.
- [244] G.-J. t. Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 355.
- [245] B. A. Steinhoff, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4179.
- [246] M. J. Schultz, C. C. Park, M. S. Sigman, *Chem. Comm.* **2002**, 3034.
- [247] Y. Uozumi, R. Nakao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 194.
- [248] B. A. Steinhoff, A. E. King, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1861.
- [249] M. Matsumoto, N. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3435.
- [250] K. Kaneda, T. Yamashita, T. Matsushita, K. Ebitani, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1750.
- [251] K. Masutani, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5119.
- [252] K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7144.
- [253] M. Pagliaro, R. Ciriminna, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4511.
- [254] K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4538.
- [255] M. Musawir, P. N. Davey, G. Kelly, I. V. Kzhevnikov, *Chem. Comm.* **2003**, 1414.
- [256] B.-Z. Zhan, M. A. White, T.-K. Sham, J. A. Pincock, R. J. Doucet, R. K. V. Ramama, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1195.
- [257] H. Shimizu, S. Onitsuka, H. Egami, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5396.
- [258] H. Egami, S. Onitsuka, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6049.
- [259] M. Kirihaara, Y. Ochiai, S. Takizawa, H. Takahata, H. Nemoto, *Chem. Comm.* **1999**, 1387.
- [260] Y. Maeda, N. Kakiuchi, S. Matsumura, T. Nishimura, T. Kawamura, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6718.
- [261] S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 217.
- [262] P. J. Figiel, M. Sobczak, J. J. Ziolkowski, *Chem. Comm.* **2004**, 244.
- [263] S. R. Reddy, S. Das, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3561.
- [264] Y. Maeda, Y. Washitake, T. Nishimura, K. Iwai, T. Yamauchi, S. Uemura, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9031.
- [265] A. T. Radosevich, C. Musich, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1090.
- [266] N. Lingaiah, K. M. Reddy, N. S. Babu, K. N. Rao, I. Suryanarayana, P. S. S. Prasad, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 245.
- [267] M. Vasylyev, R. Neumann, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 2781.
- [268] L. Rout, P. Nath, T. Punniyamurthy, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 846.
- [269] K. Kamata, J. Kasai, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3577.



- [270] *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, **2000**.
- [271] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [272] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [273] D. T. Dell, R. A. Reynolds, S. M. Malinak, M. Steven, D. Coucouvanis, A. Meser, F. M. MacDonnell, *Inorg. Syn.* **2002**, 33, 112.
- [274] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, 2. ed., Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [275] L. E. Manzer, *Inorg. Syn.* **1982**, 21, 135.
- [276] R. J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 1105.
- [277] H. Funk, W. Weiss, N. Zeising, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 295, 327.
- [278] P. Ehrlich, W. Engel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 322, 217.
- [279] A. F. Fenske, F. Shihada, F. Schwab, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 471, 140.
- [280] V. W. Day, W. G. Klemperer, A. Yagasaki, *Chem. Lett.* **1990**, 19, 1267.
- [281] U. Müller, A. Shihada, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1982**, 37B, 699.
- [282] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1980**, 35B, 522.
- [283] C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer, *Tetrahedron* **1983**, 39, 409.
- [284] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1993**, CV8, 75.
- [285] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.* **1993**, CV8, 80.
- [286] N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyashi, S. Miyano, *Tetrahedron* **2000**, 56, 1437.
- [287] B. F. Hoskins, D. D. Whillans, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 9, 365.

## **Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin selbstständig und nur unter Einsatz der angegebenen Hilfen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Elke Hoppe